

Université de Nancy — Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre d'Ingénieur-Docteur

PAR

Joseph FRENKIEL

Ingénieur-Chimiste I.C.N.

1^{re} Thèse : Étude des sulfinones tolylphénylées et ditolylées.

2^e Thèse : L'eau lourde.

soutenues le 17 Mai 1935 devant la Commission d'examen

Président M. BOURION

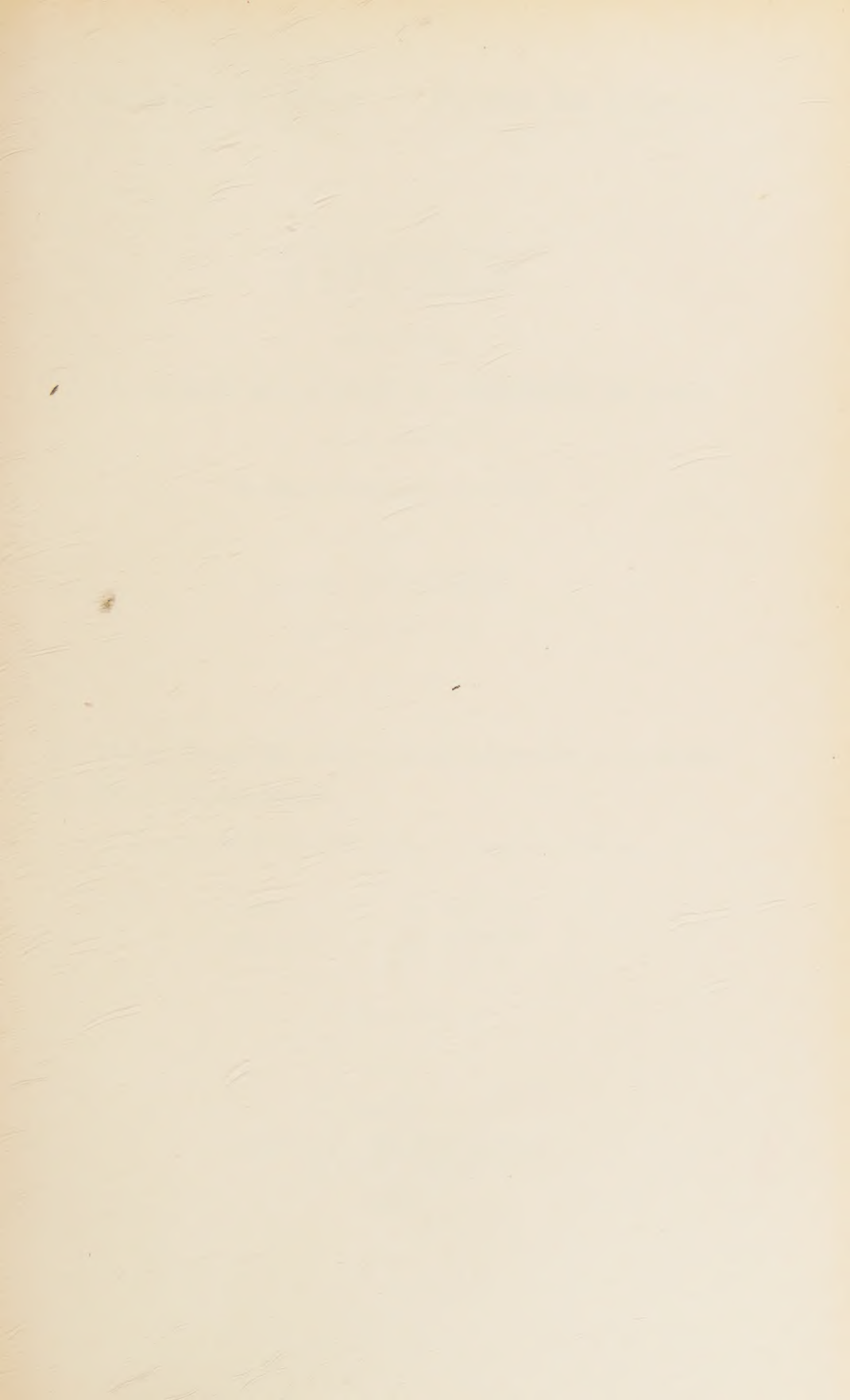
Examineurs M. COURTOT
M. VAVON

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

28, Rue de Solignac

1935





Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre d'Ingénieur-Docteur

PAR

Joseph FRENKIEL

Ingénieur-Chimiste I.C.N.

1^{re} Thèse : Étude des sulfinones tolylphénylées et ditolylées.

2^e Thèse : L'eau lourde.

soutenues le 17 Mai 1935 devant la Commission d'examen

Président	M. BOURION
Examineurs	M. COURTOT
	M. VAVON

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

28, Rue de Solignac

1935

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. CORNUBERT

Assesseur: M. GAIN

Doyens honoraires: MM. PETIT, LEAU

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE,
THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD,
DARMOIS E., GUTTON, PETIT, CROZE

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE, DELATOUR,
RICHARD, FRIEDEL

Professeurs:

MM. CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRE	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.....	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
CHEVALLIER	Physique.
JOLY	Géologie de Lorraine.

Maîtres de conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de cours:

M. DUBREIL	Analyse supérieure.
------------------	---------------------

Secrétaire: M. BERTRAND



A MES PARENTS

A MA FEMMÉ

A mon Maître

M. CH. COURTOT

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

On appelle « sulfinone » ou « sulfoxyde » des composés contenant le groupement SO lié par l'atome de soufre à deux radicaux organiques.

Suivant la nature de ces deux radicaux nous pouvons classer les sulfinones en trois catégories :

1° LES SULFINONES PUREMENT ALIPHATIQUES

Le groupement SO se trouve alors placé entre deux chaînes aliphatiques. Comme exemple citons la diméthylsulfinone.

2° LES SULFINONES ARYL- ALIPHATIQUES

Nous distinguons deux groupes de ces sulfinones :

Groupe A. L'atome de soufre est relié d'un côté à un noyau et de l'autre à une chaîne aliphatique.

Exemple : la méthylphénylsulfinone.

Groupe B. Les deux chaînes, qui saturent les deux valences du soufre sont de nature aryl-aliphatique.

Exemple : la dibenzylsulfinone.

3° LES SULFINONES PUREMENT ARYLIQUES

Le soufre est relié à deux carbones nucléaires.

Exemple: la diphénylsulfinone.

On considère aussi les sulfinones comme stade intermédiaire d'oxydation des sulfures en sulfones.

Les sulfinones peuvent être symétriques ou non-symétriques suivant que leurs radicaux sont identiques ou différents.

Le groupement SO peut se répéter plusieurs fois dans la molécule et on appelle de telles molécules des di-, tri-, tétra-, etc., sulfinones. Cette série de sulfinones, possède certaines propriétés différentes des monosulfinones. Elle présente un intérêt particulier pour les considérations sur la structure spatiale des sulfinones et c'est pour cela que nous les mentionnerons à la fin de l'introduction.

HISTORIQUE

En 1862 CRAFTS (1,2) essaya l'action du brome sur le sulfure d'éthylène et obtint un dérivé dibromé. En manipulant ce corps à l'air, CRAFTS s'aperçoit qu'il se transforme en un produit blanc cristallin. Il traite alors le sulfure d'éthylène dibromé par l'eau et observe la formation du même corps blanc d'une part et d'acide bromhydrique d'autre part. « L'analyse des cristaux leur assigne la composition C^2H^4SO , ainsi le brome se trouve simplement remplacé par l'oxygène

(1) J.-F. CRAFTS: *C. R.* (1862), 54, 1277.

(2) J.-F. CRAFTS: *Lieb. Ann.* (1862), 124, 110.

ne » dit l'auteur. CRAFTS (3, 4, 5) poursuit ses recherches et arrive quelques mois plus tard à obtenir le même corps en oxydant le sulfure d'éthylène par l'acide nitrique, à une température ne dépassant pas 100°. Ensuite, par chauffage à 150°, de ce corps avec l'acide nitrique fumant, CRAFTS obtient le second stade d'oxydation. Il appelle le premier oxyde: « protoxyde de sulfure d'éthylène », le second: « bioxyde de sulfure d'éthylène ».

La mauvaise classification de cette époque de la chimie fait, sans doute, que les remarquables travaux de CRAFTS furent ignorés par les auteurs qui poursuivirent l'étude de la question.

En 1864 ŒFELE (6) entrevoit la possibilité d'existence d'un stade intermédiaire d'oxydation des sulfures et en 1866 SAYTZEFF (7, 8), en essayant d'oxyder différents sulfures aliphatiques par l'acide nitrique, s'aperçoit que certains d'entre eux ne s'oxydent que pour donner des corps de formule générale R^2SO .

Enfin BECKMANN (9) reprend le travail de SAYTZEFF et oxyde les sulfinones en sulfones par le permanganate de potassium.

Il démontra ainsi que les sulfinones sont des corps intermédiaires entre les sulfures et les sulfones comme l'avait prévu ŒFELE (*loc cit.*, 6).

(3) J.-F. CRAFTS: *C. R.* (1862), 55, 332.

(4) J.-F. CRAFTS: *Lieb. Ann.* (1863), 125, 123.

(5) J.-F. CRAFTS: *Bull. Soc. Chim.* (1862), B. III, 90.

(6) A. ŒFELE: *Lieb. Ann.* (1864), 132, 86.

(7) M. SAYTZEFF: *Zeitsch. für Chemie*, t. II, 65 (*Bull. Soc. Chim.*, 1866, 6, 334).

(8) M. SAYTZEFF: *Lieb. Ann.* (1866), 139, 354.

(9) E.-O. BECKMANN: *J. f. prakt. Chem.* (1878), 17, 439.

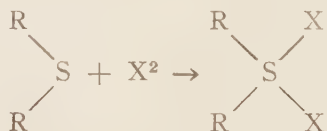
PRÉPARATIONS

1° *Oxydation ménagée des sulfures*

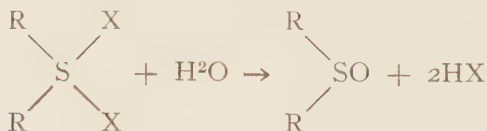
Cette méthode, qui est la plus ancienne, est aussi la plus générale. On a employé différents agents d'oxydation. Citons-en quelques-uns parmi les plus souvent employés: l'acide nitrique; l'eau oxygénée; le mélange bichromate-acide sulfurique; l'anhydride chromique en milieu d'acide acétique, etc. Cette dernière méthode d'oxydation est, suivant R. KNOLL (10), la plus avantageuse, car même avec un excès de réactif on ne dépasse pas le premier stade d'oxydation.

2° *Action des halogènes sur les sulfures et hydrolyse ultérieure des dérivés bihalogénés par l'eau ou par une base*

Les halogènes s'unissent aux sulfures pour donner des dérivés bihalogénés au soufre:



Par l'eau, ces dérivés s'hydrolysent pour donner une molécule de sulfinone et deux molécules d'hydra-
cide.



(10) R. KNOLL: *J. f. prakt. Chem.* (1926), 113, 40.

L'aptitude à l'hydrolyse est décroissante en allant du Chlore au Brome et à l'Iode. En général, le dérivé dichloré s'hydrolyse facilement à l'air humide, tandis que le dérivé dibromé est relativement stable dans les mêmes conditions.

Pour hydrolyser le dérivé diiodé, il faut souvent recourir aux alcalis dilués.

L'auteur qui a obtenu la première sulfinone par cette méthode est, comme nous l'avons dit plus haut CRAFTS (*loc. cit.*, 1,5). Ensuite CAHOURS (11), PATEIN (12), ZINCKE et FROHNEBERG (13), FROMM (14) puis plusieurs autres ont étudié la réaction avec les sulfures aliphatiques et aryl-aliphatiques.

KRAFT et VORSTER (15), ensuite BOURGEOIS (16), ont essayé d'employer la méthode pour la préparation des sulfinones purement aryliques, mais sans réussir. Ils ont obtenu une halogénéation du noyau.

Enfin FROMM et RAIZISS (17) ont confirmé les résultats de KRAFT et VORSTER et de BOURGEOIS et ont conclu que pour qu'un sulfure s'unisse aux halogènes il faut que le soufre soit lié au moins à un atome de carbone primaire.

Les travaux de FROMM et RAIZISS n'ont cependant pas tranché définitivement la question car une année plus tard FRIESS et VOGT (18) par action du

(11) A. CAHOURS: *Lieb. Ann.* (1865), 135, 355.

(12) G. PATEIN: *Bull. Soc. Chim.* (1888), 50, 202.

(13) Th. ZINCKE et W. FROHNEBERG: *Ber.* (1909), 42, 2721.

(14) E. FROMM: *Lieb. Ann.* (1913), 396, 75.

(15) E.-F. KRAFT et W. VORSTER: *Ber.* (1893), 26, 2818.

(16) Ed. BOURGEOIS: *Ber.* (1895), 28, 2321.

(17) E. FROMM et RAIZISS: *Lieb. Ann.* (1910), 374, 90.

(18) K. FRIESS et W. VOGT: *Lieb. Ann.* (1911), 381, 337.

chlore sec, sur le diphényl-sulfure en solution dans le benzène, sont arrivés à isoler un dérivé dichloré au soufre, qui hydrolysé immédiatement par l'eau, donne la diphénylsulfinone. Le dérivé dichloré laissé quelques temps à l'abri de l'humidité évolue et on observe une migration du chlore au noyau et formation d'un mélange constitué de monochloro, de dichlorodiphénylsulfure et de diphénylsulfure non chloré. En employant le chlore en excès, les auteurs obtiennent le 4-4'-dichlorodiphénylsulfuredichloré, qui s'hydrolyse en 4-4'-dichlorodiphénylsulfinone.

La même chose fut observée par l'action du brome en solution dans l'hexane.

Les auteurs concluent de leurs études que la différence entre les sulfures aliphatiques et aryliques n'est pas essentielle, mais que le degré de stabilité des dérivés halogénés est différent.

3° Méthode de Friedel et Crafts

COLBY et LOUGHLIN (19) ont obtenu la diphénylsulfinone à partir du benzène par action du chlorure de thionyle ou d'anhydride sulfureux en présence de chlorure d'aluminium.

Depuis les travaux de COLBY et LOUGHLIN, plusieurs sulfinones furent préparées par cette méthode. Citons en particulier les travaux de MM. COURTOT et CHIFFERT (20), qui ont étudié la réaction avec plusieurs hydrocarbures aromatiques.

(19) Ch. COLBY et J. Mc. LOUGHLIN: *Ber.* (1887), 20, 195.

(20) COURTOT et CHIFFERT: *C. R.* (1932), 194, 986. — P. CHIFFERT: Thèse d'Ingénieur-Docteur, Nancy, 1932.

Cette préparation ne fut étudiée qu'avec des hydrocarbures aromatiques et il semble qu'elle est spécifique de la série arylrique.

D'après les nombreux exemples cités par CHIFFERT, on peut conclure que par action de chlorure de thionyle sur les hydrocarbures, en présence de chlorure d'aluminium, on obtient des dérivés symétriques et généralement substitués en para.

Si à la place de chlorure de thionyle on emploie un chlorure d'acide sulfinique, la méthode devient plus générale et permet d'obtenir des sulfinones non symétriques (*loc. cit.*, 20).

4° Méthode de Grignard

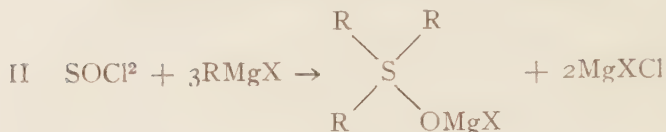
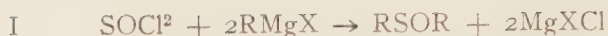
Par action du chlorure de thionyle sur les réactifs organomagnésiens, STRECKER (21) a obtenu des sulfinones. En même temps GRIGNARD et ZORN (22) étaient en train d'étudier la question d'une façon indépendante. Leur publication, datée d'à peine quelques mois plus tard est, par contre, plus complète et présente un plus grand intérêt. Enfin ODDO (23) a repris le travail et a confirmé les résultats des auteurs précédents.

On peut prévoir que le chlorure de thionyle en agissant sur les organo-magnésiens, donnera lieu, soit à la formation de sulfinones, d'après la réaction I, soit à la formation de thioniums, d'après la réaction II.

(21) W. STRECKER: *Ber.* (1910), 43, 1131.

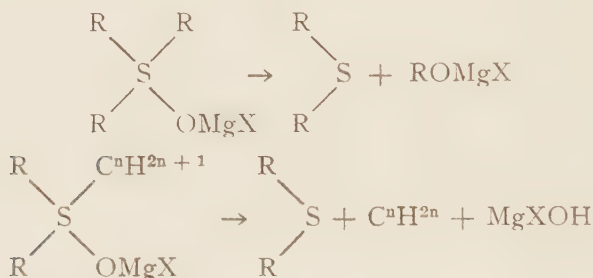
(22) V. GRIGNARD et L. ZORN: *C. R.* (1910), 150, 1177.

(23) B. ODDO: *Gaz. Chim. Ital.* (1911), 41, 13.



D'après GRIGNARD et ZORN, la première réaction a uniquement lieu avec les organo-magnésiens aromatiques, tandis que les organo-magnésiens aliphatiques agissent, au moins partiellement, d'après la seconde.

Le thionium ainsi formé étant instable, un dédoublement de la molécule a lieu.



On obtient ainsi un sulfure et corrélativement un alcool ou un hydrocarbure éthylénique.

On a remplacé le chlorure de thionyle par des sulfites d'alcoyle. STRECKER (*loc. cit.*, 21) a employé le sulfite diéthylique symétrique et BERT (24) le sulfite de butyle normal.

HEPWORTH et CLAPHAM (25), puis WEDEKIND et SCHENK (26) ont préparé les sulfinones par action de

(24) BERT: *C. R.* (1924), 178, 1827.

(25) HEPWORTH et CLAPHAM: *Chem. Soc.* (1921), 119, 1188.

(26) WEDEKIND et SCHENK: *Ber.* (1921), 54, 1604.

sulfochlorures sur les organo-magnésiens. D'après les auteurs, dans le premier stade, il y a formation de sulfone qui est réduite à l'état naissant en sulfinone par un excès de magnésien. Cette réaction paraît donner de très bons rendements en sulfinone.

PROPRIÉTÉS

1° *Passage aux sulfures*

Les sulfinones sont transformées assez facilement en sulfures. BECKMANN (*loc. cit.*, 9) a montré que les sulfinones se réduisent par le zinc et l'acide sulfurique, par l'acide iodhydrique, ce qui les différencie des sulfones, irréductibles par ces agents. LOTH et MICHAELIS (27) ont constaté que la diphenylsulfinone est réduite en sulfure par le chlorure de thionyle.

NAÏK et PAREKH (28) obtiennent le sulfure en faisant barboter un courant d'HCl dans une solution benzénique de sulfinone à l'ébullition. Par contre l'acide arsénieux, en solution alcaline, est sans action sur les sulfinones (29).

Le pentachlorure de phosphore provoque une réduction et une chloruration. On obtient ainsi des sulfures chlorés au noyau (30).

GRIGNARD et ZORN (*loc. cit.*, 22) ont observé une réduction de la sulfinone par les organo-magnésiens aliphatiques. Les auteurs ont expliqué le mécanisme

(27) LOTH et MICHAELIS: *Ber.* (1894), 27, 2543.

(28) NAÏK et PAREKH: *J. Indian Chem. Soc.* (1930), 7, 145 (*Chem. Zentralblatt*, 1930, II, 1064).

(29) A. GUTMANN: *Ber.* (1914), 47, 635.

(30) A. MICHAELIS et E. GODCHAUX: *Ber.* (1896), 24, 757.

de cette réduction par la formation corrélative d'hydrocarbures éthyléniques ou d'alcools, d'après les réactions que nous avons citées plus haut.

HEPWORTH et CLAPHAM (*loc. cit.*, 25), ignorant le travail de GRIGNARD ont réduit la diphenylsulfinone par l'iodure de méthyl-magnésium et par le bromure de phénylmagnésium et sont arrivés à la conclusion que la réduction par les magnésiens aliphatiques se fait plus facilement qu'avec les magnésiens aryliques.

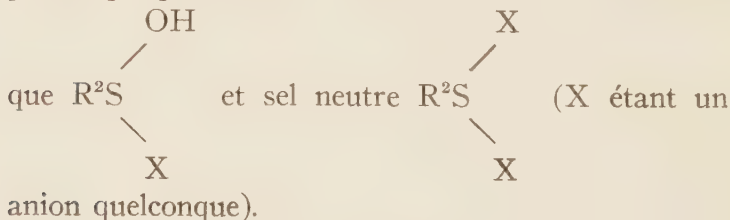
2° Passage aux sulfones

Les sulfinones s'oxydent assez facilement en sulfones. Cette réaction peut souvent servir pour caractériser les sulfinones, généralement moins accessibles que les sulfones.

LEWIN (31) a préconisé l'oxydation par l'acide perbenzoïque en solution chloroformique. Dans de nombreux cas, cette oxydation est quantitative et, d'après l'auteur, peut servir pour doser les sulfinones.

3° Basicité des sulfinones

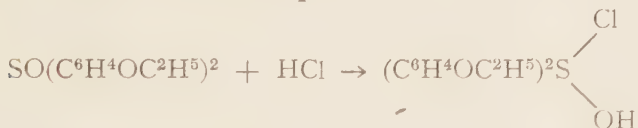
On peut considérer la sulfinone comme un anhydride d'une base bivalente $R^2S(OH)^2$. Cette base hypothétique peut donner deux séries de sels: sel basi-



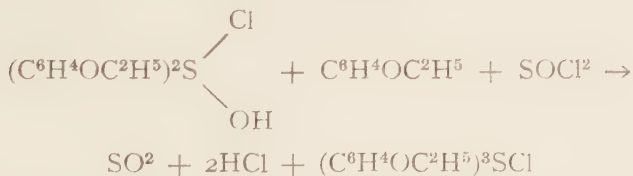
(31) L.-N. LEWIN: *J. f. prakt. Chem.* (1928), 119, 211.

SAYTZEFF (*loc. cit.*, 8) a observé que l'acide nitrique se fixe sur les sulfinones. Ensuite MICHAELIS et GODCHAUX (*loc. cit.*, 30) par action du pentachlorure de phosphore sur la diphénylsulfinone, obtiennent le monochlorodiphénylsulfure et ils supposent qu'intermédiairement le chlore se fixe au soufre et qu'ensuite il migre au noyau.

SMILES et LE ROSSIGNOL (32), pour expliquer la formation de thionium à côté de la sulfinone dans la réaction du chlorure de thionyle sur les phénols et sur le phénétol en présence de chlorure d'aluminium, ont supposé que la sulfinone formée fixe l'hydracide pour donner un sel basique.



Ce composé réagirait sur une nouvelle molécule de phénétol et de chlorure de thionyle pour donner une molécule de chlorure de thionium:



Plus récemment, MM. COURTOT et CHIFFERT (33) et MM. COURTOT et TUNG (34) ont attribué un autre mécanisme à la formation de thionium qui n'implique

(32) S. SMILES et R. LE ROSSIGNOL: *Chem. Soc.* (1906), 86, 696.

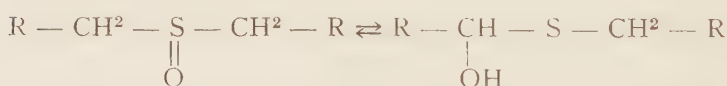
(33) Ch. COURTOT et P. CHIFFERT: *C. R.* (1932), 194, 986.

(34) Ch. COURTOT et T.-Y. TUNG: *C. R.* (1933), 197, 1227.

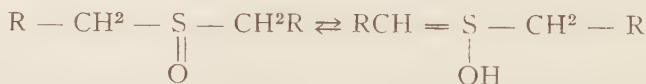
pas la formation intermédiaire du sel basique de la sulfinone. Nous reviendrons à ce mécanisme dans le chapitre premier de notre travail.

HERRMANN (35) a observé que sous l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sec, sur la dibenzylsulfinone, en solution benzénique, à basse température, on obtient un corps blanc cristallin qu'il n'a pas isolé. L'auteur a supposé que ce corps est un produit d'addition d'acide chlorhydrique sur la sulfinone. En opérant à une température plus élevée, il a obtenu une coupure de la molécule de la dibenzylsulfinone avec formation, entre autres produits, du benzaldéhyde et du benzylthiol.

SMYTHE (36) a repris le travail incomplet d'HERRMANN et a confirmé ses résultats. Pour expliquer la provenance du benzaldéhyde et du benzylthiol, l'auteur a admis l'existence de deux formes tautomères de la sulfinone :



Cette hypothèse fut immédiatement contredite par PUMMERER (37) qui a supposé une tautomérie différente :



mais les preuves n'étaient pas suffisantes pour admettre l'une ou l'autre des hypothèses.

(35) HERRMANN: *Ber.* (1906), 39, 3813.

(36) SMYTHE: *Chem. Soc.* (1909), 95, 349.

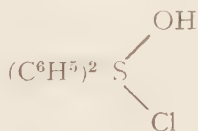
(37) R. PUMMERER: *Ber.* (1909), 42, 2282.

FROMM et ERFURT (38) ont alors préparé l' α -hydroxybenzylsulfure par condensation du benzaldéhyde avec le benzylthiol. Ce corps n'est pas identique avec la dibenzylsulfinone, donc la tautomérie envisagée par SMYTHE est fausse.

FROMM et RAIZISS (*loc. cit.*, 17) ont conclu, que seules les sulfinones aptes à la tautomérie envisagée par PUMMERER, sont susceptibles de fixer les hydracides ou de se couper sous l'action des hydracides. Cette tautomérie ne peut être envisagée que dans le cas de sulfinones aliphatiques ou aryl-aliphatiques.

Mais les auteurs n'ont pas expliqué le fait, observé par PUMMERER, que même la diphénylsulfinone sous l'action d'un courant d'acide chlorhydrique augmente de poids et devient huileuse. L'huile hydrolysée redonne la diphénylsulfinone, produit de départ.

FRIESS et VOGT (*loc. cit.*, 18) ont observé, que d'une solution de diphénylsulfinone dans le tétrachlorure de carbone, il s'élimine par passage d'un courant d'acide chlorhydrique une huile qui, à l'hydrolyse, donne la diphénylsulfinone. Les auteurs supposent que ce produit est le sel basique de la diphénylsulfinone :



D'après FRIES et VOGT il n'existe pas de différences essentielles entre les sulfinones aliphatiques et ary-

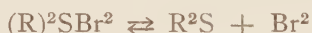
(38) E. FROMM et F. ERFURT: *Ber.* (1909), 42, 3808.

liques. La salification de la sulfinone est une réaction d'équilibre :



La constante d'équilibre de cette réaction varie suivant la nature de la sulfinone et de l'hydracide.

Dans le cas des sulfinones aliphatiques, l'équilibre est facilement déplacé vers la formation de sel et la nature de l'acide ne provoque qu'une faible variation de l'équilibre. Par contre, dans le cas des sulfinones aryliques, la nature de l'acide joue un rôle prépondérant. Ainsi, avec l'acide chlorhydrique, la réaction tend vers la formation de la sulfinone, tandis qu'avec l'acide bromhydrique vers la formation du dérivé dibromé. Le dérivé dibromé se dissocie ensuite d'après une nouvelle réaction d'équilibre :



4° Cyclisation des diphénylsulfinones

La diphénylsulfinone, sous l'action des deshydratants et en particulier de l'amidure de sodium, se cyclise pour donner le diphénylènesulfure. Cette réaction fut découverte par SCHÖNBERG (39) et étudiée à plusieurs reprises par M. le Professeur COURTOT et ses collaborateurs (40). CHIFFERT (*loc. cit.*, 20) a

(39) A. SCHÖNBERG: *Ber.* (1923), 56, 2275.

(40) Ch. COURTOT et POMONIS: *C. R.* (1926), 182, 893 et 931. — POMONIS: Thèse Nancy, 1926. — Ch. COURTOT, NICOLAS et TCHANG-HAN-LIANG: *C. R.* (1928), 186, 1624. — NICOLAS: Thèse Nancy, 1928. — TCHANG-HAN-LIANG: Thèse Nancy, 1928. — Ch. COURTOT, CHAIX et NICOLAS: *C. R.* (1932), 194, 1660. — Ch. COURTOT et KELNER: *C. R.* (1932), 194, 1837. — KELNER: Thèse Nancy, 1934.

essayé d'employer cette réaction pour la cyclisation des sulfinones disubstituées, en particulier de la para-para' dibromodiphénylsulfinone et de la parapara'-ditolylsulfinone, mais sans réussir à isoler des produits cyclisés.

En employant le phénylsodium comme deshydratant, FUCHS et BREUER (41) sont arrivés à obtenir la cyclisation de la diphenylsulfinone avec un rendement de 50 %, tandis que ce rendement n'atteint que 39 % avec l'amidure de sodium.

D'autre part ces auteurs ont essayé de cycliser la p.-p.'-ditolylsulfinone avec le phénylsodium et ont isolé le ditolylènesulfure correspondant. Dans leur mémoire, ils n'indiquent pas le rendement de l'opération, mais une lettre, qui nous fut communiquée par M. FUCHS nous a renseigné sur le rendement qui est extrêmement faible.

5° *Formation des thioniums aryliques à partir des sulfinones*

SMILES et LE ROSSIGNOL (*loc. cit.*, 32) ont observé que certains corps aromatiques possédant des groupements tels que phénol ou éther phénolique donnent avec le chlorure de thionyle, en présence de chlorure d'aluminium anhydre, des chlorures de thioniums.

La formation de thonium est due à la condensation d'une molécule de phénol ou de phénétol sur la sulfinone préalablement formée dans la réaction.

(41) K. FUCHS et BREUER: *Monatsh. für Chem.* (1929), 53-54, 438.

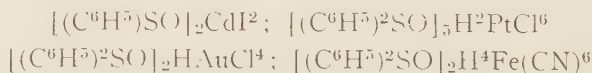
MM. COURTOT et CHIFFERT (*loc. cit.*, 33) ont montré que cette même réaction a lieu avec les hydrocarbures aromatiques. Les thioniums ainsi obtenus ne possèdent aucun des groupements fonctionnels, que les auteurs anglais ont jugé nécessaire à la formation des thioniums. Ensuite MM. COURTOT et TUNG (*loc. cit.*, 34) ont essayé de condenser directement des sulfinones arylques purement hydrocarbonées avec des hydrocarbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium et sont arrivés à obtenir avec de bons rendements, de nombreuses espèces de thioniums.

6° Composés minéraux des sulfinones

ZINCKE et FROHNEBERG (*loc. cit.*, 13) ont isolé un composé chloro-mercurique de la phénylène-1-4-di-[méthylsulfinone].

Les auteurs ont essayé de condenser ladite sulfinone avec d'autres sels minéraux, comme les chlorures de fer, d'étain, de cuivre et de platine, mais sans succès.

PICKARD et KENYON (42) ont obtenu des complexes de la diphénylsulfinone avec des sels minéraux. L'analyse de ces produits leur assigne les formules suivantes :



HEPWORTH (43) a observé que les sulfinones peuvent servir comme substratum aux magnésiens. On a alors un complexe du genre $RMgX, (R^1)^2SO$.

(42) PICKARD et J. KENYON : *Chem. Soc.* (1907), 91, 896.

(43) HEPWORTH : *Chem. Soc.* (1921), 119, 1249.

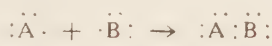
7° Structure stérique des sulfinones

Avant d'aborder ce chapitre, nous nous permettons de rappeler quelques principes des théories électroniques des valences, pour permettre au lecteur de mieux suivre les raisonnements des auteurs que nous allons citer.

On appelle, d'après la règle de Lewis-Langmuir, affinité chimique la tendance que présentent les atomes à saturer, par échange d'électrons, leurs couches superficielles, de façon à les identifier à celles des gaz rares les plus voisins.

Cette saturation peut se faire de deux façons principales :

1° *Liaisons par covalence*. — Deux atomes A et B, à sept électrons périphériques, par exemple, pourront compléter leurs couches électroniques externes par mise en commun d'un doublet électronique :



2° *Liaison par électrovalence*. — Un atome A abandonnera son ou ses électrons périphériques à un ou plusieurs atomes B pour permettre à ceux-ci de compléter à huit leur couche périphérique :



Les électrons existant dans un atome se placent aux quatre sommets d'un tétraèdre régulier formant des doublets et des simplets. D'après DUPONT (44), dans le cas où deux simplets, dans un atome, se groupent sur un sommet, en formant un doublet et en laissant ainsi un sommet libre, on dit que l'atome est activé :

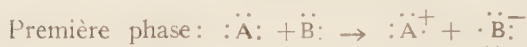


forme inactive $\rightarrow$ forme activée

(44) DUPONT: *Bull. Soc. Chim.* (1931), 49, 453.

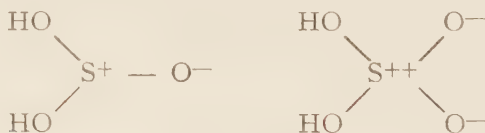
L'atome activé peut se fixer par son sommet libre sur un doublet non occupé d'un autre atome. C'est la valence d'activation.

D'après plusieurs auteurs anglais (45), par contre, un atome A cédant un électron à un atome B et cet électron formant avec un autre électron de A un doublet, engendrent une liaison dénommée « valence semipolaire ».



Nous voyons que la liaison d'activation de Dupont correspond à la liaison semipolaire des auteurs anglais et seul le mécanisme de cette fixation diffère.

LOWRY (46) par des considérations théoriques sur la structure de l'octet du soufre, dans l'acide sulfureux et sulfureux est arrivé à admettre les formules suivantes pour ces acides:



Des mesures de parachor (*) effectuées par SUG-

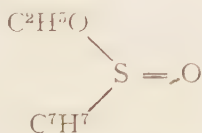
(*) On appelle parachor la relation entre la densité, la masse moléculaire et la tension superficielle du corps à l'état liquide. $P = \frac{M}{D}$

$\gamma^{1/4}$ ———; γ tension superficielle; M- poids moléculaire; D- densité du liquide; d - densité de la vapeur. Cette grandeur est indépendante de la température et est une fonction additive des atomes contenus dans la molécule.

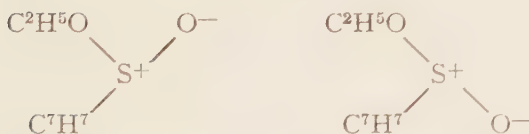
(45) LOWRY: *Trans. Faraday Soc.* (1923), 18, 285. — LOWRY: *Bull. Soc. Chim.* (1924), 35, 815. — PHILIPS: *Chem. Soc.* (1925), 127, 2552. — LOWRY: *Bull. Soc. Chim.* (1926), 39, 203.

(46) LOWRY: *Trans. Faraday Soc.* (1923), 18, 285.

DEN, REED et WILKINS (47) sur des corps tels que chlorure de thionyle et sulfite diéthylique ont confirmé les suppositions de LOWRY. L'incrément, calculé d'après les mesures des auteurs, pour la liaison entre le soufre et l'oxygène est de — 1,6 tandis que cet incrément est de 23,2 pour une double liaison. Les auteurs appellent cette valence semipolaire. Dans la même année, PHILIPS (48) a dédoublé en isomères optiques l'éther éthylique de l'acide p-toluènesulfinique. La liaison semipolaire entre le soufre et l'oxygène permet de concevoir ce fait. La double liaison de la formule classique amène une symétrie de la molécule, tandis que cette symétrie n'existe pas dans la formule électronique :



Formule classique



Formules électroniques

HARRISSON, KENYON et PHILIPS (49) ont ensuite dédoublé en isomères optiques deux sulfinones, à sa-

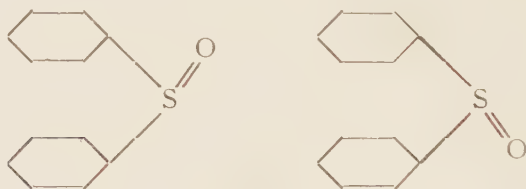
(47) S. SUGDEN, REED et WILKINS: *Chem. Soc.* (1925), 127, 1525.

(48) PHILIPS: *Chem. Soc.* (1925), 127, 2552.

(49) HARRISON, KENYON et PHILLIPS: *Chem. Soc.* (1926), 2079.

voir : la 4-méthyl 4'-aminodiphénylsulfinone et la 3-carboxyphénylméthylsulfinone. Ces sulfinones possèdent un pouvoir rotatoire très élevé.

Par des mesures des moments bipolaires (*) des sulfinones et des disulfinones, BERGMANN et TSCHUDNOWSKY (50) sont arrivés à la conclusion que « l'oxygène du groupement SO ne se trouve pas dans le plan, déterminé par l'atome de soufre et les liaisons simples adjacentes ». Mais les auteurs ne trouvent pas que l'hypothèse de la liaison semipolaire soit indispensable, car une double liaison peut exister de l'un ou de l'autre côté du plan des deux noyaux.



Pour contredire l'explication électronique, les auteurs donnent les arguments suivants :

(*) On appelle centre de gravité électrique, dans une molécule, le point d'application de la résultante de charges électriques de même signe. On a ainsi un centre positif et un centre négatif. Les deux centres soit coïncident, soit se trouvent en deux points différents de la molécule. Une molécule possédant deux centres de gravité électrique distincts s'appelle molécule bipolaire. Le moment bipolaire d'une telle molécule se définit alors comme le produit de la charge électrique, en valeur absolue, appliquée aux centres de gravité, par la distance entre les centres. L'unité de moment bipolaire est l'unité électrostatique C.G.S. Comme le moment bipolaire est toujours de l'ordre 10^{-18} , on appelle une Debye 10^{-18} unité électrostatique C.G.S.

(50) E. BERGMANN et TSCHUDNOWSKY : *Ber.* (1932), 65, 457.

1° Les mesures de parachor sont encore trop peu physiquement fondées pour servir de preuve démonstrative de la nature d'une valence chimique.

2° La loi de l'octet n'a aucunement la valeur d'une loi générale.

8° Propriétés spéciales des polysulfinones

Les polysulfinones sont des corps organiques dans lesquels le groupement SO se répète dans la molécule. Si les deux groupements sont suffisamment éloignés, elles possèdent les mêmes propriétés que les monosulfinones. Dans ce cas BELL et BENNETT (51) sont arrivés à isoler pour un certain nombre de disulfinones deux isomères qu'ils admettent comme isomères cis et trans.

Ces résultats furent confirmés par BERGMANN et TSCHUDNOWSKY, qui ont déterminé les moments bipolaires de deux isomères de la disulfinone du thiantrène et ont trouvé pour le dérivé cis 1,7D et pour le dérivé trans 4,2D. Dans le cas où les groupements SO sont accolés, l'isomérisie cis-trans n'a pas lieu, car, comme SMILES et GIBSON (52) et ensuite MILLER et SMILES (53) l'ont montré, la disulfinone n'est qu'un thioéther de l'acide sulfinique $R - SO^2 - S - R'$.

(51) BELL et BENNETT: *Chem. Soc.* (1927), p. 1798; *Chem. Soc.* (1928), p. 86 et 3189; *Chem. Soc.* (1929), p. 15; *Chem. Soc.* (1930), p. 1; *Chem. Soc.* (1930), p. 1668; *Chem. Soc.* (1931), p. 1684.

(52) S. SMILES et T. GIBSON: *Chem. Soc.* (1924), 125, 176.

(53) MILLER et SMILES: *Chem. Soc.* (1925), 127, 224.

Les essais effectués par CHIFFERT (*loc. cit.*, 20) pour obtenir directement par cyclisation à partir des sulfinones, des dérivés substitués du diphenylènesulfure, ont conduit à des échecs. Nous avons repris ce travail dans l'espoir de trouver des sulfinones, telles, qu'elles seraient aptes à la cyclisation. Nous avons pensé immédiatement aux sulfinones méthylées qui, *à priori*, semblent avoir une structure robuste pour supporter l'action brutale de l'amidure de sodium. Mais dans la littérature chimique, nous n'avons trouvé que deux sulfinones tolylées: à savoir la para-para'-ditolylsulfinone et la paratolylphénylsulfinone de synthèse toute récente. Nous fûmes donc conduit à préparer les sulfinones inconnues. L'accès à ces sulfinones ne pouvait être identique dans tous les cas, car il n'existe pas de méthode générale et commode de préparation des sulfinones. Nous avons donc étudié trois méthodes distinctes:

- 1° La méthode au chlorure d'aluminium;
- 2° L'oxydation des sulfures;
- 3° La méthode magnésienne.

Ensuite nous avons essayé de cycliser trois monométhyldiphenylsulfinones et enfin nous nous sommes occupés des réfractions moléculaires et des dispersions des sulfinones obtenues au cours de notre étude et de la comparaison de ces réfractions avec celles des sulfures correspondants.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie tinctoriale de la Faculté des Sciences de Nancy sous la bienveillante direction de M. le Professeur COURTOT.

Que mon Maître, qui m'a toujours guidé par ses conseils éclairés et soutenu de ses encouragements, me permette de lui exprimer ici, ma respectueuse affection et gratitude.

Je prie M. TRAVERS, Directeur de l'Institut Chimique qui n'a cessé de s'intéresser à moi, de croire à ma sincère reconnaissance.

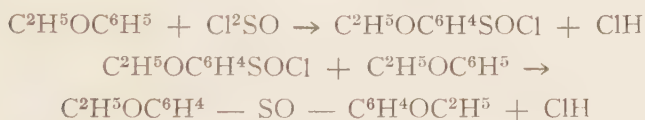
J'adresse également mes respectueux remerciements à M. le Professeur BOURION, qui a bien voulu accepter la présidence du Jury de Thèse.

Enfin, je remercie mes camarades MM. CHAIX et ZWILLING pour les multiples services qu'ils m'ont rendus au laboratoire.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATIONS DES SULFINONES NON SYMÉTRIQUES PAR LA RÉACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS

SMILES et LE ROSSIGNOL (*loc. cit.*, 32), étudiant l'action du chlorure de thionyle sur le phénétol ont supposé la formation intermédiaire d'un sulfichlorure, qui serait capable de réagir sur une nouvelle molécule de phénétol pour donner naissance à la sulfinone correspondante :



HILDITCH et SMILES (54) guidés par cette hypothèse ont essayé d'isoler les sulfichlorures, jusqu'alors inconnus; et ainsi par action du chlorure de thionyle sur des acides sulfiniques les auteurs sont arrivés à préparer des chlorures d'acides sulfiniques. Mais HILDITCH et SMILES ne se sont pas aperçu que leurs corps sont des réactifs précieux, pour la synthèse des sulfinones non symétriques et ce n'est que plusieurs

(54) T.-P. HILDITCH et S. SMILES : *Ber.* (1908), 41, 4114.

années plus tard que MM. COURTOT et CHIFFERT (*loc. cit.*, 20) eurent l'idée de condenser les sulfichlorures avec d'autres hydrocarbures en présence de chlorure d'aluminium pour obtenir des sulfinones non symétriques.

Dans ce chapitre nous nous sommes attachés à montrer que la méthode de MM. COURTOT et CHIFFERT, employée uniquement pour la préparation de la paratolyphénylsulfinone peut aussi servir dans d'autres cas.

I. — Préparation de l'orthotolyphénylsulfinone

Pour obtenir cette sulfinone, nous fûmes obligés de préparer les corps intermédiaires suivants: orthotoluènesulfochlorure, acide orthotoluènesulfinique et son sulfichlorure qui, par la réaction de Friedel et Crafts avec le benzène, nous a donné la sulfinone cherchée.

a) PRÉPARATION

DE L'ACIDE ORTHOTOLUÈNESULFINIQUE

Cette réaction fut étudiée par TROEGER et VOIGLÄNDER (55). L'un des sulfochlorures, obtenus par l'action de la chlorhydrine sulfurique sur du toluène nous a servi comme produit de départ. Les deux isomères formés, ortho et para, étant séparés par des cristallisations et distillations successives (56).

On délaye 200 gr. de poudre de zinc dans 800 cm³ d'eau et on chauffe le mélange à 45°. On fait couler

(55) TROEGER et VOIGLÄNDER: *J. f. prakt. Chem.* (1896), 54, 513.

(56) D.R.P., 95338.

alors goutte à goutte 200 gr. d'orthosulfochlorure, exempt d'acide chlorhydrique. La masse devient de plus en plus épaisse. Pour que la réaction marche régulièrement, il faut maintenir une agitation énergique et ajouter de temps en temps de l'eau. On règle l'addition du sulfochlorure de façon à maintenir la température au-dessous de 50°. Une élévation de température pourrait provoquer une hydrolyse du sulfochlorure et par suite un abaissement de rendement.

Le sulfochlorure en s'hydrolysant donne naissance à une molécule d'acide sulfonique et une molécule d'acide chlorhydrique :



Il y a donc perte de sulfochlorure et l'acide sulfonique formé ne peut pas être réduit.

D'autre part OTTO (57) a remarqué que les acides sulfoniques se scindent dans l'eau déjà à froid et rapidement à chaud et surtout en présence d'acide chlorhydrique en donnant :

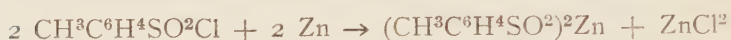


Enfin l'acide chlorhydrique agit sur le zinc, en donnant de l'hydrogène naissant qui réduit l'éther thio-sulfonique en disulfure. On voit donc la nécessité de travailler à température la plus basse possible et en milieu le plus parfaitement neutre. La température la plus avantageuse est de 45°, car au-dessous la vitesse de la réaction décroît rapidement. La réaction, dans les meilleures conditions, dure deux à trois heures pour 200 gr. de sulfochlorure.

(57) OTTO: *Lieb. Ann.* (1868), t. 145, p. 317.

Vers la fin, on chauffe le tout un quart d'heure à 70°, au bain-marie. Le sel de zinc est parfaitement stable à ces températures.

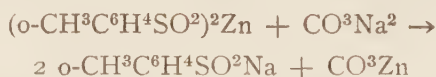
La réaction finie, on est en présence d'une pâte très épaisse qui contient le sel de zinc de l'acide sulfinique, du chlorure de zinc et de la poudre de zinc en excès :



Un essorage de la pâte préconisé pour le traitement du produit de réduction du dérivé para (58), est ici à déconseiller, car l'orthosulfinite de zinc a une solubilité notable dans l'eau.

On décompose alors la pâte par une solution de carbonate de sodium dilué jusqu'à réaction franchement alcaline. On agite énergiquement pendant un quart d'heure en chauffant au bain-marie vers 50°.

Par double décomposition le sulfinite de zinc passe à l'état de sulfinite de sodium très soluble :



On essore la masse. On a alors dans le filtrat le sulfinite de sodium, du chlorure de sodium et du carbonate de sodium en excès. Le zinc et le carbonate de zinc restent sur le filtre.

On fait ainsi trois extractions au carbonate de sodium pour recueillir la totalité de l'acide sulfinique. On acidule le filtrat par un acide minéral en ayant soin d'empêcher l'échauffement du milieu. L'acide orthotoluènesulfinique se dépose au fond du récipient

(58) SCHILLER et OTTO: *Ber.* (1876), 9, 1585.

sous forme d'une huile jaunâtre. On décante l'huile et extrait l'eau par l'éther. On évapore ensuite l'éther sous vide. L'acide orthotoluènesulfinique cristallise dans un état assez pur. Il est très hygroscopique et laissé à l'air humide, il redevient huileux. Il fond à 80°. Le rendement est de 92 %.

b) PRÉPARATION DU CHLORURE
DE L'ACIDE ORTHOTOLUÈNESULFINIQUE

Sur 150 gr. de l'acide orthotoluènesulfinique sec et pur nous faisons couler 150 gr. de chlorure de thionyle. La réaction se traduit par un bouillonnement énergique et par un abaissement de température appréciable. L'addition de chlorure de thionyle finie, nous agitions le contenu du ballon sur une machine à secouer jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On évapore alors l'excès de chlorure de thionyle sous vide sans chauffer, car le chlorure est très instable.

Il reste dans le ballon un produit visqueux, qui est le chlorure de l'acide orthotoluènesulfinique. Nous n'avons pas réussi à isoler ce chlorure d'acide sous forme cristalline, à cause de sa grande instabilité. Nous avons observé que vers 50°, il se décompose en donnant une masse gommeuse; d'autre part l'humidité de l'air l'hydrolyse et le transforme en acide orthotoluènesulfinique.

c) PRÉPARATION
DE L'ORTHOTOLYLPHÉNYLSULFINONE

Dans 600 gr. de benzène anhydre et exempt de thiophène nous dissolvons 200 gr. de chlorure d'al-

minium anhydre pulvérisé en chauffant vers 40° - 50° . Après refroidissement, nous introduisons goutte à goutte une solution contenant 160 gr. de chlorure d'acide orthotoluènesulfinique dans 200 gr. de benzène anhydre. On maintient la température au-dessous de 10° .

Après l'introduction du chlorure, nous agitions encore deux heures à la température ordinaire. Ensuite nous hydrolysons sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique. Nous séparons la couche aqueuse de la couche benzénique par décantation. Nous lavons cette dernière à l'eau et l'eau de lavage réunie à la couche aqueuse est mise de côté pour un traitement ultérieur. La solution benzénique évaporée laisse une huile rouge qui est soumise à une distillation fractionnée sous vide.

La première portion passant entre 160° - 170° sous 11 mm./Hg est rectifiée. Nous obtenons un liquide qui passe à 168° sous un vide de 11 mm./Hg. C'est l'orthotolylphénylsulfure.

La seconde portion passant entre 170° - 215° sous le même vide fut rectifiée plusieurs fois. Elle nous donne une huile passant à 210° sous 11 mm./Hg. Cette huile refroidie quelques jours à -15° laisse déposer des cristaux qui, après de nombreuses cristallisations dans l'éther de pétrole, fondent à 42° . C'est l'orthotolylphénylsulfinone. Le rendement en sulfinone est de 58 % à partir de l'acide sulfinique, tandis que le rendement en sulfure correspondant est de 2 %.

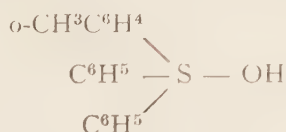
ANALYSE DE L'ORTHOTOLYLPHÉNYLSULFINONE

Soufre

S. P.	o gr. 1434	SO ⁴ Ba	o gr. 1540
S trouvé	14,75 %	S calculé	14,81 %
Calculé pour C ¹³ H ¹² OS.			

d) ORTHOTOLYLDIPHÉNYLTHIONIUM

La couche aqueuse, séparée du benzène, est lavée de nouveau au benzène. Nous concentrons ensuite l'eau sous vide en ayant soin de filtrer la solution au fur et à mesure de sa concentration. Les résines mélangées au thionium et moins solubles, précipitent lors de la concentration. Nous extrayons ensuite la solution concentrée au chloroforme et nous évaporons le chloroforme à basse température. Nous obtenons un liquide incristallisable qui est le chlorure de l'orthotolyldiphénylthionium. Ce thionium provient de l'action du benzène sur l'orthotolylphénylsulfinone, en présence de chlorure d'aluminium :



Cette base, en milieu d'acide chlorhydrique, se sature en donnant le chlorure.

Nous avons fait une combinaison de ce chlorure de thionium avec du chlorure mercurique.

Pour cela nous dissolvons le thionium dans l'eau et nous ajoutons une solution de chlorure mercurique. Le thionium se combine immédiatement et il précipite un corps floconneux blanc. Nous le lavons ensuite à l'eau. Il fond à 58°. Le rendement en chlorure de thionium est de 22 %.

ANALYSE DU COMPOSÉ CHLORO-MERCURIQUE
DU CHLORURE D'ORTHOTOLYLDIPHÉNYLTHIONIUM

Soufre

S. P.	0 gr. 3527	SO ⁴ Ba	0 gr. 1438
S trouvé	5,60 %	S calculé	5,48 %

Chlore

S. P.	0 gr. 1873	AgCl	0 gr. 1374
Cl trouvé	18,15 %	Cl calculé	18,23 %
Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁷ Cl ³ SHg.			

OXYDATION DE L'ORTHOTOLYLPHÉNYLSULFINONE

Pour caractériser l'orthotolylphénylsulfinone obtenue précédemment, nous l'avons oxydée par l'eau oxygénée, en solution acétique. Notre mode opératoire est le suivant : 3 gr. d'orthotolylphénylsulfinone sont dissous dans 30 cm³ d'acide acétique cristallisable additionnée de 3 cm³ d'anhydride acétique. On ajoute quelques centimètres cubes de perhydrol. On laisse 24 heures à la température ordinaire puis on précipite la sulfone formée par l'eau. On la recristallise dans l'alcool et dans l'éther de pétrole.

Nous obtenons ainsi une sulfone fondant à 81° et qui est identique à celle décrite par STONE WEEDON et WATERS DOUGHTY (59) comme étant l'orthotolyl-phénylsulfone. Ces auteurs l'ont préparée par action de l'orthotoluènesulfochlorure sur du benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

II. — Préparation de l'orthopara'ditolylsulfonone

Il nous semblait intéressant de faire réagir l'orthotoluènesulfichlorure avec le toluène, en présence de chlorure d'aluminium, pour voir dans quelle position se fait cette condensation.

Nous savons que le chlorure de thionyle réagit dans les mêmes conditions pour donner des dérivés symétriques et situés en position para des groupements monosubstitués du benzène.

Mode opératoire. — Nous dissolvons 200 gr. de chlorure d'aluminium de la façon habituelle dans 600 gr. de toluène anhydre. Dans cette solution, maintenue au-dessous de 15° , nous introduisons goutte à goutte une solution de sulfichlorure dans du toluène. Le sulfichlorure est obtenu par l'action du chlorure de thionyle sur 120 gr. d'acide orthotoluènesulfonique pur et anhydre dans les conditions expérimentales décrites plus haut.

Lorsque l'introduction du chlorure est terminée, nous agitons encore trois heures à la température ordinaire et ensuite nous hydrolysons sur un mélange de

(59) STONE WEEDON et WATERS DOUGHTY: *Am. Chem. J.* (1905), 33, 421.

glace et d'acide chlorhydrique. Nous décantons la couche toluénique. Cette solution toluénique est lavée à l'eau et ensuite évaporée. La sulfinone cristallise par refroidissement. Pour la purifier, nous la soumettons à une distillation sous vide. Elle bout à 210° sous 9 mm./Hg. Enfin par recristallisation dans l'éther de pétrole, nous obtenons des aiguilles blanches fondant à 90° . C'est l'orthopara'ditolylsulfinone car elle n'est pas identique aux deux autres sulfinones, dont la formation était possible: l'orthoortho' et l'orthométa', obtenues par ailleurs, au cours de notre travail, et dont la constitution est bien établie.

La partie non cristallisable est soumise à une distillation fractionnée sous vide. Dans la première fraction passant à 170° sous 9 mm./Hg nous trouvons l'orthopara'ditolylsulfure. Dans la seconde fraction, passant à 210° sous 9 mm./Hg, nous trouvons encore de l'orthopara'ditolylsulfinone.

Le rendement en sulfinone est de 60 %.

Le rendement en sulfure est de 5 %.

ANALYSE DE L'ORTHOPARA'DITOLYLSULFINONE

Soufre

S. P.	0 gr. 1685	SO ⁴ Ba	0 gr. 1697
S calculé	13,91 %	S trouvé	13,83 %
Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ SO.			

ANALYSE DE L'ORTHOPARA'DITOLYLSULFURE

Soufre

S. P.	0 gr. 1769	SO ⁴ Ba	0 gr. 1897
S calculé	14,95 %	S trouvé	14,73 %

L'orthopara'ditolylsulfinone fut oxydée par le perhydrol, en solution acétique. Nous obtenons ainsi l'orthopara'ditolylsulfone fondant à 60°.

ORTHOPARA' PARA'' TRITOLYLTHIONIUM

Nous avons examiné la couche aqueuse séparée de la couche benzénique après hydrolyse. Nous lavons cette couche au benzène et ensuite concentrons sous vide. Nous extrayons au chloroforme la solution concentrée et nous évaporons le chloroforme sous vide. Nous obtenons ainsi une huile, qui présente les caractères d'un thionium.

Cette huile, laissée quelques jours dans une atmosphère humide, se met à cristalliser. C'est le chlorure de l'orthopara'para''tritolythionium, provenant de la condensation de l'orthopara'ditolylsulfinone avec une molécule de toluène, en présence de chlorure d'aluminium.

Ce thionium, à l'état anhydre, est pratiquement insoluble dans l'acétone anhydre. Cette propriété nous a servi pour purifier ledit thionium. Nous procédons de la façon suivante: les cristaux essorés, sont desséchés dans un siccateur sur du chlorure de calcium. Le thionium perd son eau de cristallisation et se présente sous forme d'une poudre blanche. Nous lavons cette poudre à l'acétone anhydre et la recristallisons dans l'acétone aqueuse.

Le chlorure de l'orthopara'para''tritolythionium se présente sous forme de grands cristaux trapus, incolores, efflorescents à l'air lorsqu'ils sont à l'état d'hydrate.

Le chlorure de thionium anhydre fond à 128°.

Le rendement en chlorure de thionium anhydre est de 11 %.

ANALYSE DU CHLORURE DE L'ORTHOPARA'PARA''-
TRITOLYLTHONIUM ANHYDRE

Soufre

S. P.	0 gr. 1932	SO ⁴ Ba	0 gr. 1336
S calculé	9,4 %	S trouvé	9,5 %

Chlore (Carius)

S. P.	0 gr. 1924	AgCl	0 gr. 0804
Cl calculé	10,42 %	Cl trouvé	10,34 %
Calculé pour C ²¹ H ²¹ SCl.			

DÉTERMINATION DE L'EAU DE CRISTALLISATION

S. P.	2 gr. 2433	Eau	0 gr. 2422
H ² O calculé pour			
2H ² O	10,6 %	H ² O trouvé ...	10,8 %

Donc le chlorure de l'orthopara'para''tritolythionium cristallise avec 2H²O.

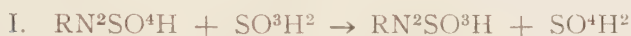
III. — Préparation de la métatolyphénylsulfinone

a) PRÉPARATION

DE L'ACIDE MÉTATOLUÈNESULFINIQUE

Pour la préparation de la métatolyphénylsulfinone il nous fallait préparer de l'acide métatoluènesulfinique. La préparation des acides sulfiniques à partir des amines fut trouvée et étudiée par L. GATTERMANN

(60). Le sulfate de diazo sous l'action d'un courant d'anhydride sulfureux se transforme en sulfite de diazo (I):



Ce dernier est désoxydé par la poudre de cuivre en donnant le sulfinite de diazo et un oxyde de cuivre. Le sulfinite se décompose spontanément en acide sulfinique (II et III):



et pour une molécule de diazo il se forme une molécule de sulfate de cuivre.

Un brevet allemand (61) a préconisé la substitution du cuivre par des réducteurs comme l'alcool ou le bisulfite de sodium. Dans tous les cas l'emploi des réducteurs ne remplace que partiellement le cuivre, mais abaisse cependant la quantité de cuivre dissoute. Toutefois une quantité déterminée de cuivre en plus du réducteur est nécessaire pour la bonne conduite de l'opération.

Il nous paraît évident que le cuivre, à part son action désoxydante, joue un rôle catalysant surtout étant donné sa grande surface.

Les rendements observés par GATTERMANN dans ces réactions sont très bons, atteignant parfois 90 %. Il est curieux d'observer dans ces conditions que TRÖGER et HILLE (62) en appliquant cette méthode

(60) L. GATTERMANN: *Ber.* (1899), 32 (I), 1136.

(61) D.R.P., 130119.

(62) J. TRÖGER et W. HILLE: *J. f. prakt. Chem.* (1905), 71, 207.

à la préparation de l'acide métatoluènesulfonique, n'obtiennent que des rendements très faibles.

Nous avons repris le travail de TRÖGER et HILLE et nous sommes arrivés à obtenir l'acide métatoluène sulfonique avec des rendements très bons. Nous avons répété plusieurs fois cette préparation, et les résultats furent toujours satisfaisants.

D'autre part, nous n'avons pas observé la formation du colorant indicateur que les auteurs décrivent, mais par contre, un colorant rouge insoluble dans le carbonate de sodium et insoluble dans l'acide sulfurique à 10 %.

Mode opératoire. — 55 gr. de métatoluidine (soit 0 mol. 5) sont dissous dans 245 gr. d'acide sulfurique (2 mol. 5) dilué de 900 cm³ d'eau. Nous diazotons avec une solution 2,5N de nitrite de sodium jusqu'à réaction nette au papier iodo-amidoné. Ensuite nous ajoutons une solution refroidie de 245 gr. d'acide sulfurique (2 mol. 5) dans 180 cm³ d'eau. Dans cette solution de sulfate de diazo nous faisons passer un courant très rapide d'anhydride sulfureux. Le ballon est muni d'une bonne agitation mécanique et refroidi extérieurement par un mélange de glace et de sel.

Après quinze à vingt minutes, nous arrêtons le courant de gaz et nous ajoutons avec précaution la pâte de cuivre réduit. Il se produit un dégagement abondant d'azote. Nous ajoutons le cuivre jusqu'à cessation de dégagement gazeux, soit environ 2 atomes de cuivre. Après la décomposition complète du diazo, nous essorons le contenu du ballon et traitons à plusieurs reprises le cuivre par l'éther.

(Pendant l'essorage il faut éviter que le cuivre entre en contact direct avec l'air, car celui-ci s'oxyde à l'air avec un dégagement de chaleur considérable, qui pourrait détruire l'acide sulfinique fixé sur sa surface. On s'arrange alors pour maintenir constamment le cuivre, soit sous une couche d'eau, soit sous une couche d'éther).

La solution éthérée est décantée et lavée à l'eau. Ensuite on la neutralise par une solution diluée de carbonate de sodium. L'acide sulfinique passe à l'état de sel de sodium dans la solution carbonatique, tandis que le colorant rouge reste dans la solution éthérée. Nous extrayons alors l'éther plusieurs fois avec du carbonate. La solution carbonatique ainsi obtenue est lavée à l'éther et ensuite acidifiée par l'acide chlorhydrique. Il précipite une huile colorée en rouge (pas très foncé) qui se rassemble au fond du récipient. On extrait l'huile à l'éther et on chasse l'éther sous vide. Il reste une huile, qui est l'acide métatoluènesulfinique. Le rendement en produit brut atteint 90 %.

b) PRÉPARATION DU CHLORURE DE L'ACIDE MÉTATOLUÈNESULFINIQUE

Par action du chlorure de thionyle, nous faisons le chlorure à partir de 80 gr. d'acide sulfinique. Il nous servira à la préparation de la métatolyphénylsulfonone.

Le mode opératoire pour la préparation du chlorure de l'acide métatoluènesulfinique est le même que pour la préparation du chlorure de l'acide orthotoluènesulfinique décrit plus haut.

c) PRÉPARATION DE LA MÉTATOLYLPHÉNYL-
SULFINONE ET DU CHLORURE
DE MÉTATOLYLDIPHÉNYLTHIONIUM

La condensation du chlorure de l'acide métatoluènesulfonique avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, ne présente pas de difficultés et se fait d'une façon analogue à la préparation de l'orthotolylphénylsulfinone. Nous mentionnerons alors brièvement les conditions de la préparation.

Dans 400 gr. de benzène anhydre, nous dissolvons 100 gr. de chlorure d'aluminium de la façon habituelle. Après refroidissement nous introduisons le chlorure de l'acide métatoluènesulfonique obtenu précédemment. Lorsque l'introduction est terminée, on maintient l'agitation mécanique pendant une heure. Ensuite nous hydrolysons sur de la glace, mélangée à de l'acide chlorhydrique. La couche benzénique nous donne après distillation un liquide passant à 215° sous 12 mm./Hg et qui est la métatolylphénylsulfinone $F = 37^{\circ}$. Nous obtenons ainsi 68 % de sulfinone. Nous n'avons pas obtenu dans cette opération le sulfure correspondant comme c'était le cas pour la préparation de l'orthotolylphénylsulfinone et de l'orthopara' ditolylsulfinone.

ANALYSE DE LA MÉTATOLYLPHÉNYLSULFINONE

Soufre

S. P.	0 gr. 1963	SO ⁴ Ba	0 gr. 2132
S calculé	14,81 %	S trouvé	14,92 %
Calculé pour C ¹³ H ¹² OS.			

Dans la couche aqueuse, nous avons trouvé 18 % de chlorure de métatolyldiphénylthionium. Il fut isolé de la façon décrite plus haut pour l'obtention du chlorure de l'orthotolyldiphénylthionium.

Nous ne sommes pas arrivés à obtenir ce chlorure de thionium à l'état cristallin; nous l'avons alors précipité par le chlorure mercurique. Le sel double se présente sous forme d'une poudre blanche fondant à 104°.

ANALYSE DU COMPOSÉ CHLORO-MERCURIQUE
DU CHLORURE DE MÉTATOLYLDIPHÉNYLTHIONIUM

Soufre

S. P.	0 gr. 3327	SO ⁴ Ba	0 gr. 1369
S calculé	5,48 %	S trouvé	5,65 %

Chlore

S. P.	0 gr. 2326	AgCl	0 gr. 1737
Cl calculé	18,23 %	Cl trouvé	18,47 %

Calculé pour C¹⁹H¹⁷Cl³SHg.

Nous avons oxydé la métatolylphénylsulfinone en solution acétique par le perhydrol et nous avons obtenu ainsi la métatolylphénylsulfone fondant à 109° et inconnue précédemment.

ANALYSE DE LA MÉTATOLYLPHÉNYLSULFONE

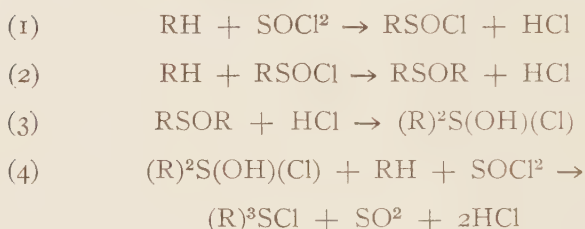
Soufre

S. P.	0 gr. 2042	SO ⁴ Ba	0 gr. 2043
S calculé	13,79 %	S trouvé	13,74 %

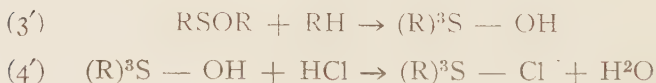
Calculé pour C¹³H¹²O²S.

Nous venons de voir que l'action des sulfichlorures sur les hydrocarbures conduit à la formation d'une part des sulfinones et d'autre part des thioniums. Cette réaction peut être considérée comme une partie de la suite des réactions appelées « sulfination » (*).

Rappelons cette série de réactions qui d'après SMILES et LE ROSSIGNOL (*loc. cit.*, 32) ont lieu au cours de la sulfination:



Si les deux premières réactions ne présentent pas de doute, les deux dernières furent par contre contredites par MM. COURTOT et CHIFFERT (*loc. cit.*, 33). Ces auteurs ont admis les réactions suivantes pour expliquer la formation des thioniums.



L'eau formée dans la réaction (4') est captée par le chlorure d'aluminium anhydre.

La preuve la plus convaincante du mécanisme préconisé par MM. COURTOT et CHIFFERT (*loc. cit.*, 33)

(*) Le terme « sulfination » a été créé par SMILES et LE ROSSIGNOL pour désigner l'action du chlorure de thionyle sur les corps aromatiques.

est qu'à partir des sulfinones et des hydrocarbures en présence de chlorure d'aluminium, MM. COURTOT et TUNG (*loc. cit.*, 34) (voir aussi 63), ont obtenu avec de bons rendements de nombreux thioniums.

Donc pour former des thioniums la présence de chlorure de thionyle n'est pas indispensable comme l'implique le mécanisme de Smiles et Le Rossignol.

Mentionnons que CARRÉ et LIBERMANN (64) ont supposé un mécanisme de sulfination des phénols qui n'admet pas la formation intermédiaire des sulfinones. Ce mécanisme est dans notre cas absolument inadmissible et nous le citons seulement à titre documentaire.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE PREMIER

Dans ce chapitre nous avons réuni quelques préparations de sulfinones purement hydrocarbonées non symétriques par une méthode qui rappelle la méthode de sulfination et que nous appelons de ce fait « méthode de sulfination unilatérale ». Si dans la sulfination, le chlorure de thionyle réagit sur les hydrocarbures par ses deux atomes de chlore, dans la sulfination unilatérale un chlore du chlorure de thionyle fut préalablement remplacé par un radical organique et il ne reste qu'un chlore qui prend part à la réaction de sulfination.

Cette méthode conduit comme la sulfination de Smiles aux sulfinones et aux thioniums avec de bons

(63) T.-Y. TUNG : Thèse d'Ingénieur-Docteur, Nancy, 1935.

(64) CARRÉ et LIBERMANN : *C. R.* (1933), 196, 275.

rendements et par suite elle est intéressante pour la préparation des sulfinones non symétriques.

L'inconvénient de la méthode est qu'elle est peu générale et ne permet d'obtenir directement que les sulfinones dans lesquelles un noyau est, non substitué ou substitué en para du groupement sulfoxyde.

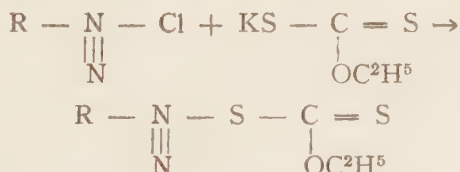
PRÉPARATION DES SULFINONES PAR OXYDATION MÉNAGÉE DES SULFURES

Dans ce chapitre nous allons étudier :

2° L'oxydation des sulfures par l'eau oxygénée.

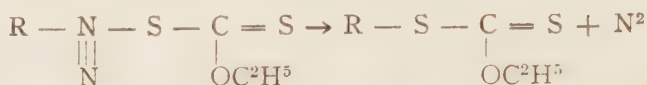
Nous avons employé la méthode de Leuckart (65) pour cette préparation. Le principe est le suivant :

Le xanthogénate de potassium copule avec les sels de diazo pour donner l'éther diazoxanthogénique:

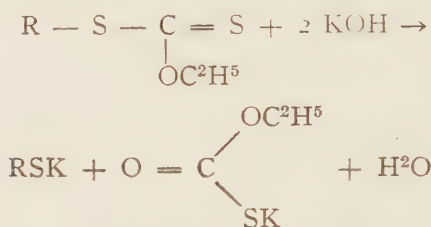


(65) LEUCKART: *J. f. prakt. Chem.* (1890), 41, 179.

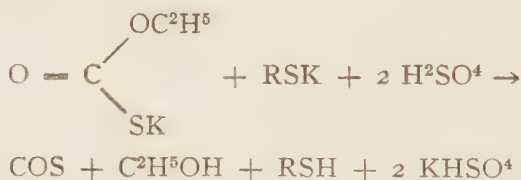
Celui-ci se décompose spontanément, avec départ d'azote, en éther xanthogénique :



L'éther xanthogénique se saponifie par la potasse alcoolique en donnant le thiophénate de potassium et l'éthylthiocarbonate de potassium :



Par acidification, le thiol est mis en liberté et l'éthylthiocarbonate décomposé en oxysulfure de carbone et alcool :



Mode opératoire. — On verse goutte à goutte 16 gr. de métatoluidine dans un mélange de 30 gr. d'acide chlorhydrique et 30 gr. de glace pilée. On agite mécaniquement le contenu du ballon afin d'obtenir le chlorhydrate précipité en petits cristaux. Dans cette bouillie cristalline, refroidie extérieurement par un mélange de glace et de sel, on introduit goutte à goutte, une solution de 11 gr. de nitrite de sodium dissous

dans 20 cc. d'eau. La diazotation finie, on fait couler le chlorure de diazo ainsi obtenu dans une solution contenant 36 gr. de xanthogénate de potassium dans 45 cm³ d'eau. Le chlorure de métadiazotoluène au contact de la solution xanthogénique forme un précipité jaune d'éther diazoxanthogénique. Ensuite cet éther se scinde en azote et éther xanthogénique.

BOURGEOIS (65 bis) a observé que cette phase de la réaction est délicate car l'éther diazoxanthogénique se décompose violemment et peut provoquer des explosions. Pour obvier à cet inconvénient, il faut conduire l'opération de façon à ce que l'éther diazoïque se décompose au fur et à mesure de sa formation et ne s'accumule pas dans la solution xanthogénique. Pour cela, il faut surveiller la température et la vitesse d'écoulement de la solution de chlorure de diazo, de façon à ne pas dépasser 45°, éviter un dégagement d'azote trop rapide et la formation d'un précipité abondant d'éther diazoxanthogénique.

Après décomposition, l'éther xanthogénique formé se rassemble sous forme d'une huile rouge grenat au fond du récipient. On extrait l'huile par l'éther et on lave la solution éthérée par une lessive de soude à 10 % et ensuite à l'eau. On sèche la solution éthérée sur du chlorure de calcium anhydre et on chasse l'éther sous vide. L'éther xanthogénique du métathio-crésol ainsi obtenu est soumis à la saponification.

30 gr. d'éther xanthogénique sont mélangés à 90 gr. d'alcool et à 30 gr. de potasse caustique. On

(65 bis) Ed. BOURGEOIS: *Rec. Trav. Pays-Bas* (1899), 18, 446.

chauffe ce mélange à l'ébullition pendant 8 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On reprend ensuite la masse par l'eau. On extrait la solution aqueuse à l'éther et on acidifie avec de l'acide sulfurique à 10 %. Il se produit un abondant dégagement d'oxysulfure de carbone et le thiocrésol surnage. On entraîne le thiocrésol à la vapeur d'eau et dans un courant d'hydrogène. Pour cela on ajoute à la solution acide un peu de poudre de zinc. Cette précaution est nécessaire, car le thiophénol s'oxyde à l'air avec une grande facilité en donnant le disulfure. Le rendement en métathiocrésol est de 80 %.

b) PRÉPARATION DU PARA-IODOTOLUÈNE

Nous avons opéré d'après les indications de KOOPAL (66). 53 gr. de paratoluidine sont additionnés de 100 gr. d'acide sulfurique concentré et de 750 cm³ d'eau.

On chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à dissolution complète du sulfate de toluidine. Ensuite on refroidit lentement en agitant mécaniquement de façon à obtenir un magma cristallin. Dans cette masse, refroidie par de la glace, on verse goutte à goutte 35 gr. de nitrite de sodium dissous dans 100 cm³ d'eau. On vérifie de temps en temps au papier iodo-amidonné pour s'assurer que la solution absorbe le nitrite au fur et à mesure de son introduction. Quand la diazotation est terminée, on ajoute une solution de 83 gr. d'iodure de potassium dans 100 cm³ d'eau. Il

(66) S.-A. KOOPAL: *Rec. Trav. Pays-Bas* (1915), 34, 151.

précipite un produit jaune foncé qui est vraisemblablement l'iodure de diazo. On ajoute en ce moment du cuivre réduit. L'iodure de diazo se décompose avec dégagement abondant d'azote. On additionne le cuivre jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On finit la décomposition en chauffant vers 40° au bain-marie. On essore alors le cuivre et on le lave plusieurs fois à l'éther. La solution étherée ainsi obtenue est ensuite lavée à l'eau et à l'hyposulfite de sodium dilué et de nouveau à l'eau. On sèche la solution étherée sur du chlorure de calcium et on chasse l'éther sous vide. Le para-iodotoluène cristallise. Pour le purifier, nous le mettons en suspension dans l'eau et entraînons à la vapeur d'eau. Le rendement de cette réaction est de 78 %, en para-iodotoluène pur fondant à 35° .

c) PRÉPARATION DU MÉTAPARA¹ DITOLYLSULFURE

Pour passer d'un thiophénol à un sulfure arylique on a décrit deux modes opératoires: Le premier dû à BOURGEOIS (67) consiste à chauffer le thiophénolate de plomb avec un dérivé bromé d'hydrocarbure. Dans le second dû à MAUTHNER (68) on utilise du thiophénolate de sodium et un dérivé iodé. D'après le dernier auteur l'élimination d'iodure de sodium est plus facile et peut s'effectuer à une température moins élevée. Nous avons alors employé ce mode opératoire en apportant quelques petits changements.

(67) Ed. BOURGEOIS: *Ber.* (1895), 28, 2312.

(68) F. MAUTHNER: *Ber.* (1906), 39, 3593.

Mode opératoire. — Nous dissolvons 14 gr. de méthathiocrésol dans du benzène et ajoutons 3 gr. 5 de fil de sodium. Le thiocrésol attaque lentement le sodium en donnant le thiocrésolate de sodium. Vers la fin de la réaction, nous ajoutons quelques gouttes d'eau, qui détruisent l'excès de sodium. Nous éliminons ensuite le benzène sous vide et par léger chauffage au bain-marie. Lorsque le benzène est complètement chassé, nous ajoutons 0 gr. 5 de poudre de cuivre réduit et 26 gr. de para-iodotoluène. Le tout homogénéisé est chauffé pendant trois heures à 200°-220°. Après refroidissement, nous reprenons la masse par l'alcool bouillant. Cette solution est acidifiée par de l'acide sulfurique dilué. Nous ajoutons en ce moment 2 gr. de poudre de zinc pour réduire en thiocrésol le disulfure éventuellement formé. Nous entraînons ensuite à la vapeur d'eau le para-iodotoluène et le thiocrésol qui n'ont pas réagi. L'huile non entraînée à la vapeur d'eau est extraite à l'éther et la solution éthérée, lavée à l'eau est séchée sur du chlorure de calcium. L'éther évaporé après filtration, nous soumettons l'huile restante à une distillation sous vide. Il passe à 175° sous 9 mm./Hg un liquide parfaitement incolore et inodore qui est le méta-para'ditolyl-sulfure. Pour le faire cristalliser, nous l'avons dissous dans l'acide acétique et précipité par l'eau. Il cristallise alors en aiguilles blanches fondant à 27°. Le rendement de cette opération est de 70 %.

d) PRÉPARATION DU MÉTAORTHO'DITOLYLSULFURE

Le métaortho'ditolylsulfure fut préparé d'une façon analogue au dérivé métapara' décrit plus haut. Nous donnons alors seulement un court résumé des traitements effectués.

A partir de 53 gr. d'orthotoluidine nous avons préparé par diazotation et décomposition du diazo par l'iodure de potassium et enfin par le cuivre réduit, l'ortho-iodotoluène avec un rendement de 52 %. Pour le purifier, nous l'avons entraîné à la vapeur d'eau et ensuite distillé. Cet ortho-iodotoluène fut condensé avec le métathiocrésolate de sodium.

Nous dissolvons pour cela 14 gr. de métathiocrésol dans du benzène. Nous ajoutons ensuite 3 gr. 5 de fil de sodium. Quand l'attaque est finie, nous ajoutons avec précaution quelques gouttes d'eau pour détruire l'excès de sodium. Nous chassons le benzène sous vide, en chauffant légèrement. Au thiocrésolate ainsi obtenu nous ajoutons 26 gr. d'ortho-iodotoluène et 0 gr. 5 de poudre de cuivre comme catalyseur. La masse est rendue homogène et chauffée à 200° pendant trois heures. Par un traitement analogue à celui décrit plus haut pour le dérivé métapara nous obtenons le métaorthoditolylsulfure avec un rendement de 52 %. C'est un liquide bouillant à 170° sous 11 mm./Hg.

Remarque. — Le mode opératoire de Mauthner (*loc. cit.*, 62) diffère un peu du notre par le fait que l'auteur dissout le sodium dans l'alcool en formant

ainsi l'alcoolate de sodium et dans cette solution alcoolique il introduit le thiocrésol. L'inconvénient de ce mode est que pour éliminer l'alcool il faut chauffer longtemps et à une température beaucoup plus haute qu'avec le benzène, car l'alcool étant retenu par le thiocrésolate s'élimine difficilement. Le benzène par contre s'élimine très facilement.

OXYDATION DES SULFURES EN SULFINONES

De nombreux modes opératoires sont décrits pour effectuer cette oxydation ménagée. On a employé différents agents oxydants. CRAFTS (*loc. cit.*, 3, 4) et ensuite SAYTZEFF (*loc. cit.*, 7) préconisaient l'acide nitrique. KNOLL (*loc. cit.*, 10) prétendait obtenir une oxydation en sulfinone même avec un excès d'anhydride chromique en milieu d'acide acétique. LEWIN (*loc. cit.*, 28) proposait l'acide perbenzoïque en solution chloroformique. Enfin, HINSBERG (69, 70), GASDAR et SMILES (71), CHAIX (72) et différents autres chimistes, ont employé l'eau oxygénée.

HINSBERG emploie l'eau oxygénée en solution acétique. L'auteur suppose que l'acide acétique joue le rôle d'un véhicule d'oxygène. L'eau oxygénée oxyde l'acide acétique en acide peracétique, qui ensuite sert d'oxydant du sulfure.

(69) O. HINSBERG: *Ber.* (1908), 41, 2838.

(70) O. HINSBERG: *Ber.* (1910), 43, 289.

(71) GASDAR et SMILES: *Chem. Soc.* (1908), 93, 1833.

(72) M. CHAIX: *Bull. Soc. Chim.* (1933), 53, 703.

GASDAR et SMILES en employant l'acétone à la place d'acide acétique observent une oxydation très lente. Pour arriver à oxyder le sulfure de diphényle en sulfinone en solution acétonique HINSBERG était obligé de chauffer le mélange à 100° en tube scellé.

CHAIX (*loc. cit.*, 72) effectue l'oxydation du sulfure de diphénylène par l'eau oxygénée en solution dans l'anhydride acétique et observe que dans ces conditions cette oxydation se fait en deux phases distinctes. Dans la première il y a formation de sulfinone et dans la seconde oxydation de la sulfinone en sulfone.

Nous nous sommes bornés à étudier l'oxydation du métapara' et métaortho' ditolylsulfure par l'eau oxygénée en solution acétique.

Notre mode opératoire est le suivant : 2 gr. de métapara'ditolylsulfure sont dissous dans 30 cm³ d'acide acétique. Nous ajoutons la quantité théorique d'eau oxygénée à concentration déterminée. Nous prélevons de temps en temps et à plusieurs reprises 2 cm.³ du mélange que nous versons sur de l'eau froide. Nous essorons le produit cristallisé et nous prenons son point de fusion. Dans un premier essai nous avons employé l'eau oxygénée à 100 vol. Au bout de 30 minutes nous obtenons un corps fondant à 108° qui est la métapara'ditolylsulfone souillée du sulfure correspondant. Par recristallisation dans l'éther de pétrole cette sulfone fond à 116°. Ce point de fusion est le même que celui indiqué par WITT et UERMÉNYI (73), pour la métapara'sulfone. Dans un second

(73) O.-N. WITT et D. UERMÉNYI: *Ber.* (1913), 46, 299.

essai nous avons employé l'eau oxygénée à 50 vol. et nous avons obtenu les résultats suivants :

Prélèvements effectués après	Température de fusion du corps précipité
—	—
5'	26°
10'	huile
4 h.	huile
4 h. 30'	très peu des cristaux baignés d'huile
6 h.	52°
8 h.	64°
22 h.	65°

Dans un troisième essai, nous avons essayé d'oxyder en présence d'anhydride acétique, mélangé en petite proportion à l'acide acétique. Nous ajoutons alors dix gouttes d'anhydride acétique au mélange constitué comme dans l'essai précédent. Voici nos résultats :

Prélèvements effectués après	Température de fusion du corps précipité
—	—
5'	huile
2 h. 30'	huile
3 h.	56°
4 h.	63°
5 h.	66°
6 h.	66°

Nous avons essayé de diminuer la concentration de l'eau oxygénée, en employant une eau oxygénée à 25 volumes, mais la solubilité du sulfure diminue dans ce cas considérablement. Il faudrait alors employer une quantité très grande d'acide acétique pour maintenir le sulfure en solution et par suite faire l'oxydation dans un milieu trop dilué.

Le produit obtenu dans les essais précédents fut recristallisé plusieurs fois dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi un corps fondant à 72° . C'est la méta-para'ditolylsulfinone. Cette sulfinone fut oxydée par un excès d'eau oxygénée et nous avons obtenu la méta-tapara'ditolylsulfone fondant à 116° (*loc. cit.*, 73).

D'une façon analogue nous avons oxydé le méta-ortho'ditolylsulfure en métaortho'ditolylsulfinone. Cette sulfinone est liquide, bouillant sous vide de 9 mm. à 213° . Par une oxydation plus avancée cette sulfinone donne la métaortho' ditolylsulfone, qui recristallisée dans l'alcool et ensuite dans l'éther de pétrole fond à 82° .

ANALYSE DE LA MÉTAPARA'DITOLYLSULFINONE

Soufre

S. P.	0 gr. 1566	SO ⁴ Ba	0 gr. 1572
S calculé	13,91 %	S trouvé	13,79 %
Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ SO.			

ANALYSE DE LA MÉTAORTHO'DITOLYLSULFINONE

Soufre

S. P.	0 gr. 1686	SO ⁴ Ba	0 gr. 1701
S calculé	13,91 %	S trouvé	13,86 %
Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ SO.			

De nos essais d'oxydation, il résulte que le méta-para' et le métaortho'ditolylsulfure s'oxydent en deux phases distinctes: la première phase au cours de laquelle le passage du sulfure en sulfinone se fait assez facilement, si on prend la précaution d'employer une eau oxygénée pas trop concentrée et en quantité peu supérieure à la quantité théorique. La seconde phase de l'oxydation se fait aisément avec une eau oxygénée à forte concentration et en excès.

Dans aucun cas nous n'avons observé une oxydation des groupements méthyles existant dans la molécule.

D'autre part, nous avons cherché l'influence de l'addition d'anhydride acétique sur la marche de la réaction. Il ressort de nos essais que l'anhydride acétique accélère l'oxydation du sulfure et par suite sert comme catalyseur. Le mécanisme de cette catalyse peut être envisagée de la façon suivante: l'anhydride acétique donne, avec l'eau oxygénée, naissance au peroxyde d'acétyle. Ce corps fut isolé par NEF (74), qui l'obtient en ajoutant l'eau oxygénée dans l'anhydride acétique à la température ordinaire. Le peroxyde d'acétyle ainsi formé oxyde le sulfure en donnant la sulfinone et en repassant lui-même à l'état d'anhydride acétique, puis le phénomène recommence.

Notre interprétation est analogue à celle donnée par HINSBERG (*loc. cit.*, 69) dans laquelle l'auteur fait intervenir l'acide peracétique comme catalyseur de l'oxydation des sulfures. Il est fort probable qu'en

(74) J.-U. NEF: *Lieb. Ann.* (1897), 298, 288.

employant un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique les deux corps, c'est-à-dire l'acide peracétique et le peroxyde d'acétyle, prennent naissance et que c'est le second qui joue le rôle prépondérant dans la réaction. Une addition d'anhydride acétique au mélange réactionnel fait donc accroître la vitesse de l'oxydation.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

Nous avons étudié la préparation de deux sulfures aryliques que nous avons soumis ensuite à l'oxydation en sulfinones et sulfones. Nous avons montré qu'en variant la concentration de l'eau oxygénée, on arrive soit au premier, soit au second stade de l'oxydation en faisant la réaction en solution dans l'acide acétique. L'addition d'anhydride acétique catalyse la réaction.

L'oxydation des sulfures a servi très longtemps comme méthode principale de préparation des sulfinones.

Cette méthode est pourtant peu commode parce que souvent l'accès aux sulfures est difficile, mais par contre elle offre un caractère de généralité plus grand que la méthode de Friedel et Crafts précédemment utilisée.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES SULFINONES PAR LA RÉACTION DE GRIGNARD

En 1910 STRECKER (*loc. cit.*, 21) a publié un mémoire où, entre autres, était étudiée l'action du chlorure de thionyle sur les composés organo-magnésiens. A la même époque, GRIGNARD et ZORN (*loc. cit.*, 22) étaient occupés à l'étude de cette même question. Devancés par STRECKER, ils furent obligés de faire connaître les résultats, encore incomplets d'un travail commencé plusieurs années auparavant.

Les auteurs sont d'accord en ce qui concerne la formation de la sulfinone par action du chlorure de thionyle sur les bromomagnésiens aryliques, mais tandis que STRECKER isole, à côté de la sulfinone, le sulfure correspondant, GRIGNARD et ZORN n'isolent que la sulfinone. Dans la série aliphatique, ces auteurs trouvent le sulfure et un hydrocarbure éthylénique à côté de la sulfinone. Ils admettent la formation intermédiaire d'un thonium aliphatique, qui se décompose en donnant soit le carbure éthylénique, soit l'alcool.

La question des organo-magnésiens aliphatiques n'était pas traitée par STRECKER,

ODDO (*loc. cit.*, 23) a repris le travail des auteurs précédents et a observé que toujours, à côté de la sulfinone tant arylique qu'aliphatique, on trouve des quantités plus ou moins grandes de sulfure correspondant.

I. — Préparation de l'ortho-ortho'ditolylsulfinone

Pour préparer cette sulfinone nous sommes conduit à préparer l'orthobromotoluène. Nous décrivons sommairement sa préparation. L'orthobromotoluène est préparé par bromuration directe du toluène en présence d'iode comme catalyseur (voir SCHRAMM, *Ber.* [1885], 18, 607). On obtient ainsi deux isomères, les para et ortho bromotoluènes. Par refroidissement de ce mélange le para cristallise. On sépare par essorage à — 15°. Le liquide restant est l'orthobromotoluène, contenant de petites quantités de para. Nous purifions l'orthobromotoluène en le laissant séjourner, en solution dans l'éther de pétrole, sur du sodium et en le rectifiant après filtration. Le sodium n'attaque à froid que le para, en laissant l'ortho presque intact (Voir LUIGININ [75]).

Dans un ballon muni d'une bonne agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, nous mettons 14 gr. de copeaux fins de magnésium et nous ajoutons un peu d'éther anhydre, quantité juste suffisante pour couvrir le magnésium. Par l'ampoule à brome nous faisons tomber goutte à goutte 100 gr. d'orthobromotoluène en solution dans

(75) LUIGININ: *Ber.* (1871), 4, 514.

l'éther anhydre. La réaction est amorcée par un cristal d'iode et par un léger chauffage. Le magnésium s'attaque régulièrement et l'éther se maintient à l'ébullition. Vers la fin de la réaction, nous chauffons le ballon au bain-marie, pour maintenir l'ébullition de l'éther, pendant une demi-heure. Ensuite nous refroidissons le ballon par un mélange de glace et de sel. Quand la température à l'intérieur du ballon descend au-dessous de zéro nous ajoutons goutte à goutte 35 gr. de chlorure de thionyle, en agitant mécaniquement. La réaction est très violente. Chaque goutte tombant sur le magnésien provoque un bruissement et une précipitation instantanée.

La réaction finie, nous hydrolysons le contenu du ballon sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique. La couche éthérée est décantée, lavée d'abord à l'eau, puis avec une lessive de soude diluée et de nouveau à l'eau.

La solution éthérée est ensuite séchée sur du chlorure de calcium et l'éther évaporé sous vide. Après quelques jours de repos, l'huile laisse déposer des cristaux, qui recristallisés dans l'éther de pétrole, fondent à 121° . C'est l'orthoortho'ditolylsulfonone. Le rendement est de 26 %. L'huile noire non cristallisable est soumise à une distillation sous vide. Nous trouvons ainsi l'orthoortho'ditolylsulfure distillant à 175° sous 16 mm./Hg avec un rendement de 25 %. Dans le ballon de distillation, il reste une gomme non distillable. Le sulfure, ainsi que la sulfonone, oxydés par un excès de perhydrol donnent l'orthoortho'ditolylsulfone fondant à 134° , qui est identique à celle

décrite par PURGOTTI (76) et préparée par oxydation du sulfure correspondant.

Nous avons cherché dans la solution aqueuse d'hydrolyse le thionium, mais sans résultat positif.

Dans la solution alcaline de lavage, nous avons trouvé par acidification, extraction à l'éther et évaporation de l'éther, quelques gouttes d'une huile à odeur phénolique qui donne un composé avec l'acide picrique, fondant à 88°. Ce point de fusion correspond à la combinaison de l'orthocrésol avec l'acide picrique.

ANALYSE DE L'ORTHOORTHO'DITOLYLSULFINONE

Soufre

S. P.	0 gr. 1561	SO ⁴ Ba	0 gr. 1582
S calculé	13,91 %	S trouvé	13,92 %

II. — Préparation de la métaméta'ditolylsulfinone

Pour cette préparation, nous nous sommes servi du metabromotoluène, préparé à partir de la métatoluidine, en suivant les indications de KOOPAL (77).

80 gr. de métatoluidine industrielle sont additionnés de 600 gr. d'acide bromhydrique à 53 % et de 1.500 cm³ d'eau. Cette solution est refroidie par de la glace et diazotée par une solution de nitrite de sodium 4N. On vérifie la fin de la réaction au papier iodo-amidoné. Quand la diazotation est finie, on chauffe le ballon au bain-marie à 40°-45° et on ajoute du cuivre réduit, jusqu'à cessation de dégagement

(76) A. PURGOTTI: *Gaz. Chim. Ital.* (1890), 20, 31.

(77) S. KOOPAL: *Rec. Trav. Pays-Bas* (1915), 34, 145.

gazeux. Nous essorons ensuite la masse obtenue et nous la lavons soigneusement à l'éther. La solution étherée ainsi obtenue est séchée et l'éther évaporé. Par distillation nous obtenons du metabromotoluène distillant entre 180° et 185° sous pression normale.

A partir de 70 gr. de metabromotoluène et de 9 gr. 2 de copeaux de magnésium, nous avons préparé le composé magnésien de la façon décrite plus haut pour la préparation du magnésien de l'orthobromotoluène. Lorsque l'attaque du magnésium est achevée, nous ajoutons 25 gr. de chlorure de thionyle. La réaction est dans ce cas aussi violente que dans le cas précédent. L'addition de chlorure de thionyle doit se faire alors le plus lentement possible, le contenu du ballon, fortement agité par un agitateur mécanique, doit être refroidi extérieurement par un mélange de glace et de sel. Lorsque la réaction est finie, nous hydrolysons le contenu du ballon sur de la glace et de l'acide chlorhydrique. La couche étherée est décantée, lavée à l'eau, puis avec une solution de soude diluée et de nouveau à l'eau, séchée enfin sur du chlorure de calcium. Ensuite l'éther est chassé sous vide et l'huile restante soumise à une distillation fractionnée sous vide de 15 mm./Hg. Nous obtenons ainsi 39 % de métaméta'ditolylsulfure, qui rectifié, distille sous 15 mm./Hg à 182° et 17 % de métaméta'ditolylsulfonone passant entre 210° et 220° . Une prise de chaque portion, oxydée par le perhydrol en excès en solution acétique, conduit à la métaméta'ditolylsulfone fondant à 94° décrite par M. T. BOGERT et M. R.

MANDELBAUM (77 *bis*) et préparée par oxydation du sulfure correspondant :

ANALYSE DE LA MÉTAMÉTA'DITOLYLSULFINONE

Soufre

S. P.	0 gr. 1732	SO ⁴ Ba	0 gr. 1768
S calculé	13,91 %	S trouvé	14,02 %
Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ OS.			

Nous avons recherché le thionium dans la solution aqueuse d'hydrolyse, mais les résultats furent négatifs.

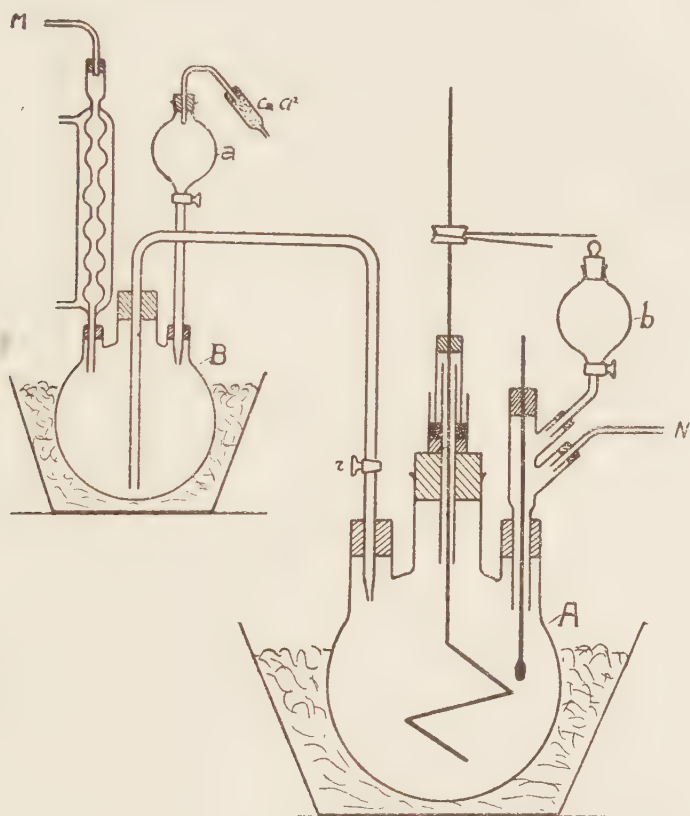
Par contre, la solution alcaline de lavage, acidifiée et extraite à l'éther, nous donne, après le départ d'éther, une huile phénolique que nous distillons sous vide de 16 mm./Hg. Nous obtenons ainsi 7 % de métacrésol. Le dérivé benzoylé de ce phénol, fond à 53°-54° et est identique à celui décrit par BÉHAL et CHOAY (77 *ter*).

Pour remédier à la réduction si prononcée de la sulfinone dans l'opération que nous venons de décrire, nous avons essayé de changer le mode opératoire et au lieu d'introduire le chlorure de thionyle dans le magnésien, nous avons inversé l'ordre des réactifs, c'est-à-dire que nous avons fait couler le magnésien dans le chlorure de thionyle. Ainsi le magnésien se trouve en défaut à chaque instant de la réaction. Voici comment nous avons opéré :

(77 *bis*) M.-T. BOGERT et M.-R. MANDELBAUM : *Amer. Chem. Soc.* (1923), 45, 3053.

(77 *ter*) BÉHAL et CHOAY : *Bull. Soc. Chim.* (1894), II, 602.

Nous introduisons 9 gr. 8 de copeaux de magnésium et un cristal d'iode dans un petit ballon (B) muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome (a) et



d'un syphon avec un robinet (r) qui conduit dans un ballon (A) muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome (b) et d'un thermomètre. Le réfri-

gerant du ballon (B) est fermé par un bouchon par lequel passe un tube qui relie l'appareil à une colonne à chlorure de calcium, une colonne à potasse et deux laveurs à hydrate manganoux branchés en série (M). De même le ballon (A) est relié à deux colonnes et deux laveurs identiques (N).

Nous commençons l'opération en faisant passer l'azote du côté (M). L'azote désoxygéné, décarbonaté et desséché balaye l'appareil et — le robinet (*r*) étant ouvert — sort par l'autre bout (N). Nous fermons à ce moment le bout de l'appareil (N) et le robinet (*r*) et nous introduisons par l'ampoule à brome (*a*) d'abord un peu d'éther et ensuite goutte à goutte une solution de métabromotoluène. L'azote s'échappe en ce moment par une soupape placée en avant des flacons laveurs (M). Au moment où une dépression se produit dans l'appareil, c'est l'azote qui est appelé et non l'air dont l'entrée est gênée par la soupape. Quand la préparation du magnésien est finie, nous introduisons une solution étherée de chlorure de thionyle dans le ballon (A) par l'ampoule à brome (*b*).

Nous faisons marcher l'agitateur mécanique et refroidissons les deux ballons par de la glace. Nous ouvrons ensuite lentement le robinet (*r*). La pression d'azote fait monter la solution du magnésien dans le siphon et l'introduit ainsi dans le ballon (A). En tournant le robinet (*r*), on règle facilement la vitesse d'écoulement du magnésien. Lorsque l'introduction du magnésien est terminée, on hydrolyse la masse réactionnelle sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique. La couche étherée est décantée, lavée à

l'eau, séchée et l'éther chassé sous vide. L'huile restante est soumise à une distillation sous vide.

Entre 130° et 140° passe un liquide jaune clair qui cristallise par refroidissement. La température monte alors rapidement et entre 170° et 185° passe le méta-méta'ditolylsulfure. De 210° à 220° distille la méta-méta'ditolylsulfinone.

Le produit recueilli de 130 à 140° est recristallisé dans l'éther de pétrole. Ce produit donne de longues aiguilles enchevêtrées fondant à 57°. Il est soluble dans la soude, peu soluble dans le bicarbonate et copule avec le diazo de paranitraniline; il ne contient pas de soufre, mais renferme de l'halogène. Nous avons fait son dérivé benzoylé et nous avons obtenu un corps blanc fondant à 82°.

Pour nous assurer que ce corps est un bromocrésol nous avons fait l'analyse de l'halogène:

S. P.	0 gr. 1596	AgBr	0 gr. 1609
Br calculé	42,78 %	Br trouvé	42,9 %

Calculé pour C⁷H⁷OBr.

Sur l'halogénure d'argent la recherche qualitative de la nature d'halogène a été effectuée et nous avons conclu au brome.

Ralph-C. HUSTON et James-A. HUTCHINSON (78) ont décrit récemment le 3-hydroxy 6-bromotoluène comme fondant à 57°-58° et donnant un dérivé benzoylé à 82°-83°. Les auteurs ont démontré la constitution de ce corps et il est très vraisemblable que nous nous trouvons en présence de ce composé.

(78) Ralph-C. HUSTON et James-A. HUTCHINSON: *Amer. Chem. Soc.* (1932), 54, 1504.

Dans cette opération au lieu d'augmenter le rendement en sulfinone, nous l'avons diminué; par contre nous avons isolé un corps qui est anormal dans la réaction magnésienne et sa formation ne fut observée ni par les auteurs précédents ni par nous dans nos autres essais. Nous avons supposé que sa formation est due à l'action du chlorure de thionyle sur le bromure ou éthérobromure de magnésium, qui donna le bromure de thiönyle. Celui-ci ayant comme on sait des propriétés oxydantes et bromurantes (79), pourrait oxyder le magnésien et le bromer. Pour vérifier notre hypothèse, nous avons préparé le bromure de thionyle et nous l'avons fait réagir de façon analogue à celle décrite plus haut. Nous avons ainsi obtenu, le corps cherché, mais avec un rendement nettement inférieur à celui de l'opération précédente. A côté, nous avons trouvé les constituants normaux: sulfure et sulfinone. En sorte que le mécanisme probable n'est cependant pas complètement vérifié par cette expérience.

SYNTHÈSE DE SULFINONE NON-SYMÉTRIQUE
PAR LA MÉTHODE MAGNÉSIEENNE

Nous avons supposé que d'une façon analogue à la réaction de sulfination unilatérale, la réaction magnésienne donnerait des sulfinones non symétriques par action du chlorure d'acide sulfinique sur les organomagnésiens. Nous avons essayé cette méthode pour l'obtention de la paratolylphénylsulfinone.

(79) *Traité de Chimie minérale Pascal*, II, p. 271.

PRÉPARATION DE LA PARATOLYLPHÉNYLSULFINONE

Mode opératoire. — Nous avons préparé d'une part le paratoluènesulfichlorure et d'autre part le magnésien du bromobenzène.

La préparation du sulfichlorure est analogue à celle décrite plus haut pour l'orthosulfichlorure, c'est-à-dire réduction du paratoluènesulfochlorure en acide paratoluènesulfinique par la poudre de zinc en milieu neutre et chloruration de cet acide par le chlorure de thionyle en paratoluènesulfichlorure.

D'autre part 40 gr. de bromobenzène en solution étherée furent mis en réaction avec 6 gr. 1 de magnésium. Nous amorçons la réaction par un cristal d'iode et un léger chauffage. Cette réaction est faite dans l'appareil décrit plus haut et qui permet un transvasement du magnésien ainsi formé dans le sulfichlorure en solution étherée anhydre. Nous réglons l'introduction du magnésien de façon à pouvoir maintenir la température au-dessous de 15°. Lorsque l'introduction est terminée, nous agitions encore pendant une heure et nous hydrolysons le produit de la réaction sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique.

La solution étherée est décantée, lavée à l'eau, au carbonate de soude et de nouveau à l'eau. La solution carbonatique acidifiée, extraite à l'éther nous donne par évaporation de l'éther 1 gr. d'acide paratoluènesulfinique, qui provient de l'hydrolyse du sulfichlorure qui n'est pas entré en réaction. La solution étherée, après lavage à l'eau, est séchée sur du chlorure de calcium. Par évaporation de l'éther, nous obtenons

une huile jaune, qui refroidie par un mélange de glace et de sel se met à cristalliser. Nous essorons les cristaux et par de nombreuses cristallisations dans l'éther de pétrole, nous obtenons un produit fondant à 73° et qui, mélangé à la paratolylphénylsulfinone obtenue précédemment, ne donne pas d'abaissement du point de fusion. Cette sulfinone, oxydée par le perhydrol en solution acétique, engendre la paratolylphénylsulfone fondant à 124° préparée plusieurs fois par des méthodes différentes. Nous avons soumis l'huile non cristallisable à une distillation fractionnée sous vide de 9 mm./Hg. Nous avons obtenu ainsi un peu de diphenyle (1 gr.) du sulfure (12 gr.) rendement de 24 % et de la sulfinone. Nous avons obtenu dans cette préparation 34 % de sulfinone.

Dans nos essais précédents nous avons vu que, tant le chlorure de thionyle que le sulfichlorure, conduisent aux sulfinones avec formation secondaire de sulfure. Dans certains cas la proportion de sulfure formée atteint des valeurs très grandes.

Remarquons, que HEPWORTH et CLAPHAM (*loc. cit.*, 25) d'une part et WEDEKIND et SCHENK (*loc. cit.* 26), d'autre part ont obtenu par action des sulfochlorures sur les magnésiens des sulfinones. Or, la formation dans ce cas de sulfinones implique une réduction des sulfones dans le milieu réactionnel. Nous savons d'autre part que les sulfones sont des corps très difficilement réductibles. Pour les réduire il faut avoir recours aux procédés violents tels qu'une fusion avec le soufre (*loc. cit.*, 15) ou un chauffage prolongé en solution toluénique avec l'alliage sodium-hydrure de

sodium (80). Pour expliquer le fait de la réduction, les auteurs admettent que la sulfone, à l'état naissant, se trouve en présence du magnésien en excès.

HEPWORTH (*loc. cit.*, 25) a essayé de réduire la diphenylsulfonone par les magnésiens aliphatiques et aryliques. Les auteurs arrivent à la conclusion que les magnésiens aliphatiques provoquent la réduction plus facilement.

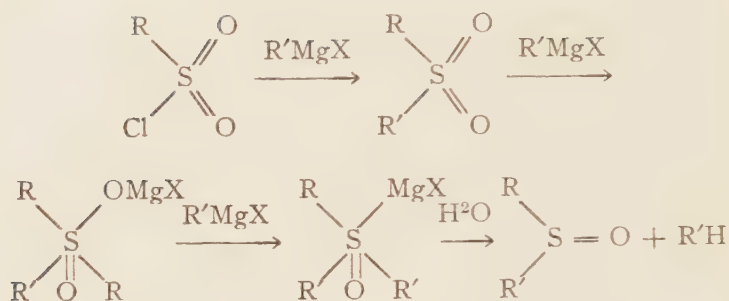
On peut prévoir trois modes de réduction par les magnésiens.

Le premier implique la formation corrélatrice de phénol.

Le second mode admet la fixation d'une molécule du magnésien sur la sulfonone, pour donner un corps qui, à l'hydrolyse acide, donnerait le sel de thionium et décomposition du thionium en sulfure et halogénure.

La troisième façon d'expliquer la réduction est celle proposée par HEPWORTH et CLAPHAM (*loc. cit.*, 25), et par WEDEKIND et SCHENK (*loc. cit.*, 26), qui envisage principalement la formation de bromure de magnésium, d'oxyde de magnésium et du radical du carbure doublé (diphényle, par exemple). Les auteurs ont expliqué ainsi la formation de la sulfonone à partir d'un sulfochlorure et d'un composé organo-magnésien suivant les réactions :

(80) KELNER : Thèse de doctorat, Nancy, 1934.



Le premier mode fut rejeté par tous les auteurs qui ont travaillé la question. En travaillant dans une atmosphère inerte, on n'obtient pas de phénol dans les réactions.

D'autre part, dans tous les essais que nous avons effectués, nous avons recherché le thionium, mais sans aucun résultat positif. Ce fait confirme les résultats de CHIFFERT (*loc. cit.*) qui n'a pas trouvé de thionium dans les produits de la réduction de la diphenylsulfinone par le bromure de méthylmagnésium. Donc le second mode est aussi à rejeter.

D'après HEPWORTH et CLAPHAM, puis WEDEKIND et SCHENK, la formation de la sulfinone dans la réaction des sulfochlorures sur les organo-magnésiens est intéressante en tant que préparation des sulfinones, car le rendement est très élevé. A côté, les auteurs obtiennent une quantité de diphenyle qu'ils jugent supérieure à la quantité qui se forme normalement dans la réaction de Grignard.

HEPWORTH et CLAPHAM obtiennent 2 gr. de diphenyle à partir de 20 gr. de sulfochlorure du benzène et 54 gr. de bromobenzène. En considérant que la

réduction soit totale, les auteurs devaient obtenir, d'après nos calculs, 17 gr. de diphényle, soit 8,5 fois plus qu'ils en obtiennent en réalité. WEDEKIND et SCHENK ont obtenu 1 gr. 5 de diphényle à partir de 25 gr. de sulfochlorure et 70 gr. de bromobenzène, soit 14 fois moins qu'indique l'équation admise par ces auteurs. Nous avons recherché quantitativement le diphényle dans la réaction du chlorure de thionyle sur le bromure de phénylmagnésium, en ayant soin de comparer cette quantité à celle produite dans la réaction avant l'introduction de chlorure de thionyle.

Mode opératoire. — Dans un ballon muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, nous mettons 72 gr. de copeaux de magnésium distillé (3 mol.). Nous introduisons peu à peu sur le magnésium, de la façon habituelle, 471 gr. de bromobenzène (3 mol.) en solution dans l'éther anhydre. Nous amorçons la réaction par un cristal d'iode. Le volume de la solution est 2 litres 400 cm³. Lorsque le magnésien est préparé, nous faisons tourner l'agitateur mécanique pour homogénéiser le contenu du ballon. Nous prélevons en ce moment 400 cm³, soit 1/2 mol. de magnésien, et nous hydrolysons immédiatement sur de la glace.

Le reste du bromure de phénylmagnésium est traité par 59 gr. de chlorure de thionyle (1/2 mol.). L'introduction du chlorure de thionyle est faite avec toutes les précautions indiquées plus haut. Nous laissons le mélange réactionnel douze heures au repos et ensuite nous agitons pendant trois heures à la tempéra-

ture ordinaire. Le produit est alors hydrolysé sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique. La couche éthérée, séparée de la couche aqueuse, est lavée à l'eau, au carbonate de sodium dilué, à la soude diluée et de nouveau à l'eau. La solution carbonatique acidifiée nous donne une petite quantité d'huile, à odeur fortement thiophénolique. Nous la dissolvons dans une solution amoniacale et laissons passer un courant d'air. Il précipite 0 gr. 3 de diphényldisulfure fondant à 60-62°. La solution sodique rendue acide par ClH nous donne 4 gr. 6 de phénol ordinaire fondant entre 41° et 43°.

La couche éthérée, après lavage, est séchée sur du chlorure de calcium. Par évaporation de l'éther, nous obtenons une huile claire, qui, refroidie par un mélange de glace et de sel, cristallise. Nous essorons les cristaux qui fondent à 68°-69° et possèdent une odeur nette de diphényle. Nous pouvions conclure au diphényle, mais une recherche de soufre nous révéla des quantités appréciables de produit sulfuré. Nous avons alors soumis ces cristaux à une distillation sous vide, qui nous permit de séparer les constituants de ce mélange. Nous trouvons alors un peu de diphényle à côté d'une quantité très grande de diphénylsulfinone. Les points de fusions de la diphénylsulfinone et du diphényle étant identiques, il est très facile de les confondre, surtout que l'odeur de diphényle, très pénétrante, masque la présence de la sulfinone indore.

L'huile non cristallisable est soumise à une distillation sous vide de 11 mm./Hg. Nous séparons trois portions :

La portion 100°-135° nous fournit le diphényle fondant à 70°;

La portion 140°-160° le diphénylsulfure et la portion 180°-205° la diphénylsulfinone fondant à 70°.

Les quantités de produits isolés dans cette réaction sont les suivants :

Diphényle	20 gr.
Diphénylsulfure	20 gr.
Diphénylsulfinone	72 gr.
Diphényldisulfure	0 gr. 3
Phénol ordinaire	4 gr. 6

Nous avons traité le produit prélevé avant l'introduction de chlorure de thionyle d'une façon analogue. Nous trouvons de cette façon 1 gr. 3 de phénol ordinaire et 4 gr. 2 de diphényle.

En multipliant ces chiffres par cinq, nous trouvons la quantité de diphényle et de phénol préexistant dans le magnésien avant l'introduction de chlorure de thionyle, soit 7 gr. 5 de phénol et 21 gr. de diphényle.

Il ressort clairement de notre essai que par action du chlorure de thionyle sur le magnésien, il n'y a pas formation de diphényle, qui pourrait expliquer le mode de réduction des sulfinones par le magnésien.

Remarquons que la quantité de diphényle formé dans notre essai est supérieure à la quantité normale qui se forme dans la réaction de Grignard, mais cela est dû à ce que nous étions obligé de préparer le magnésien en solution très concentrée vu la grande

quantité de bromobenzène employée et ces conditions facilitent, comme on le sait, la réaction de Würtz appliquée au magnésium.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'action du chlorure de thionyle sur quelques organomagnésiens. Cette réaction conduit à la formation des sulfinones avec un rendement peu satisfaisant dans la plupart des cas.

Le produit secondaire qui se forme dans cette réaction est le sulfure correspondant. En réoxydant le sulfure formé en sulfinone, de la façon indiquée dans le chapitre II, nous augmentons le rendement en sulfinone. Dans le cas où la méthode de sulfination est inapplicable, la méthode magnésienne suivie d'une oxydation ménagée semble être la plus avantageuse. Remarquons d'autre part que nous avons rendu la méthode magnésienne plus générale en préparant une sulfinone non symétrique.

Enfin nous avons montré que la réduction de la sulfinone en sulfure dans la réaction magnésienne ne peut pas être expliquée par les mécanismes cités dans la littérature.

CHAPITRE IV

ESSAIS DE CYCLISATION DES MONOMÉTHYLDIPHÉNYLSULFINONES

La diphénylsulfinone, sous l'action de l'amidure de sodium, se cyclise pour donner le diphénylènesulfure. Cette réaction découverte par SCHÖNBERG (*loc. cit.*, 39) a été étudiée à plusieurs reprises par M. COURTOT et ses collaborateurs.

Les réactions secondaires furent établies et le rendement nettement amélioré.

Par ailleurs, FUCHS et BREUER (*loc. cit.*, 41) ont réussi à cycliser la parapara'ditolylsulfinone par le phénylsodium. Les indications se trouvant dans la publication de ces auteurs et concernant la réaction étant insuffisantes pour répéter les expériences, nous nous sommes adressé à un des auteurs, M. FUCHS à Vienne, pour recevoir des précisions sur le mode opératoire, le rendement et les constantes du corps. Nous nous permettons de citer un extrait de la lettre privée qui nous fut envoyée par M. FUCHS.

Les auteurs ont opéré sur 4 gr. 07 de parapara'ditolylsulfinone en solution benzénique avec 2 gr. 3 de phénylsodium. Ils obtiennent « sensiblement 1 gr.

« d'une huile, qui cristallise mal. Après un repos pro-
« longé, l'huile laisse déposer quelques cristaux, faci-
« lement solubles dans l'éther de pétrole et qui sépa-
« rés de l'huile, fondent sans palier net entre 105° et
« 110° . On peut supposer, d'après son mode de
« formation, que ce corps, par analogie au diphény-
« lènesulfure est le parapara'ditolyènesulfure.
« Ensuite la majeure partie de l'huile est oxydée en
« solution acétique par un excès d'eau oxygénée.
« Par refroidissement, il se dépose peu de cristaux,
« qui recristallisés dans l'alcool absolu et l'acétone,
« fondent sous vide vers 299° - 301° , avec décomposi-
« tion. Ainsi l'analogie de la diphénylènesulfone n'a
« pu être obtenue qu'avec un rendement beaucoup
« plus petit, bien que les expériences furent répétées
« plusieurs fois. »

Du travail de FUCHS et BREUER, il ressort claire-
ment que même avec le phénylsodium la cyclisation
de la p-p' diméthyl-diphénylsulfinone ne se fait qu'avec
des rendements très faibles. Et pourtant le phényl-
sodium semble être supérieur à l'amidure de sodium
pour faire la réaction de cyclisation. Remarquons
que dans le cas de la diphénylsulfinone, le phényl-
sodium donne, avec un rendement de 50 % le diphé-
nylènesulfure, tandis que ce rendement n'atteint que
39 % en employant l'amidure de sodium.

CHIFFERT (*loc. cit.*, 20) a essayé de cycliser la pa-
rapara'ditolylsulfinone et la parapara'dibromodiphé-
nylsulfinone par l'amidure de sodium, mais sans au-
cun succès.

Récemment, MM. COURTOT et MOTAMEDI (81) sont arrivés à cycliser la diphénylsélinone, corps analogue à la diphénylsulfinone, par l'amidure de sodium et ont obtenu le diphénylènesélénure, analogue au diphénylènesulfure.

Ayant préparé les trois monométhyl-diphénylsulfinones, nous avons essayé de les cycliser par l'amidure de sodium. Il était intéressant de voir si les dérivés monosubstitués de la diphénylsulfinone sont aptes à la cyclisation par l'amidure de sodium comme la diphénylsulfinone elle-même ou sont réfractaires à cette réaction comme les dérivés disubstitués de la diphénylsulfinone étudiés par CHIFFERT (*loc. cit.*, 20).

✱ D'autre part, nous nous sommes posés la question suivante: est-ce que les trois isomères se comportent de la même façon? La position du substituant n'interviendrait-elle pas dans la réaction de cyclisation?

I. — Essai de cyclisation de la paratolyphénylsulfinone

Cette sulfinone fut préparée d'une façon analogue à l'orthotolyphénylsulfinone décrite plus haut.

Rappelons brièvement la marche des réactions: Par action de la chlorhydrine sulfurique sur le toluène, on obtient un mélange de para et orthotoluènesulfochlorures. On sépare l'isomère para par cristallisation. Le paratolylsulfochlorure est réduit par la poudre de zinc en acide paratoluènesulfonique. Ensuite, par action de chlorure de thionyle, cet acide est transformé en chlorure de l'acide paratoluènesulfonique.

(81) Ch. COURTOT et A. MOTAMEDI: *C. R.* (1934), 199, 531.

Le chlorure d'acide ainsi obtenu est soumis à la réaction de Friedel et Crafts avec du benzène. Après l'introduction du chlorure d'acide dans le benzène, dans lequel fut préalablement dissous le chlorure d'aluminium anhydre, on agite mécaniquement pendant une heure. Enfin on hydrolyse la masse réactionnelle sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique. Dans la couche benzénique on trouve la paratolyldiphénylsulfinone et dans la couche aqueuse le paratolyldiphénylthionium. La sulfinone fut recristallisée plusieurs fois dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi une sulfinone fondant à 73° .

Dans un ballon muni d'une bonne agitation mécanique et d'un réfrigérant ascendant, nous introduisons une solution de 50 gr. de paratolyldiphénylsulfinone dissoute dans 115 gr. de benzène anhydre et exempt de thiophène. Cette solution est portée à l'ébullition. Quand l'ébullition est atteinte, nous introduisons 12 gr. d'amidure de sodium et nous continuons l'addition, par portions pareilles, chaque demi-heure, jusqu'à la quantité totale de 50 gr. Nous maintenons le chauffage et l'agitation pendant huit heures. Ensuite nous essorons la masse réactionnelle et nous la lavons plusieurs fois au benzène anhydre et bouillant. La solution benzénique ainsi obtenue est ensuite lavée à l'eau et avec une solution d'acide chlorhydrique dilué. Ces eaux acides de lavage sont extraites à l'éther. L'éther évaporé ne laisse aucun produit.

La solution benzénique est ensuite séchée et concentrée sous vide. Nous soumettons à une distillation sous vide de 12 mm./Hg le liquide très épais, forte-

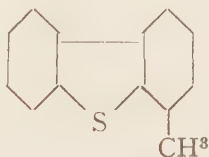
ment coloré en rouge. On recueille deux portions: la première passant de 165° à 175° nous donne par rectification le paratolyphénylsulfure bouillant sous 11 mm./Hg à 168° .

La seconde portion passant de 200° à 215° sous 12 mm./Hg est la paratolyphénylsulfinone non attaquée par l'amidure de sodium.

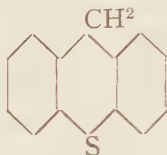
Les deux portions furent oxydées par le perhydrol en solution acétique. Nous obtenons ainsi une même sulfone fondant à 124° et qui est la paratolyphénylsulfone. Le rendement en sulfure est de 18 % et nous avons récupéré 23 % de sulfinone inattaquée. La majeure partie des produits de la réaction (48 %) forme un produit gommeux, fortement coloré en brun noir non distillable. Nous avons essayé d'extraire ce produit par les solvants habituels, mais sans pouvoir isoler de corps plus propres. Nous sommes amenés à conclure que la paratolyphénylsulfinone subit une résinification sous l'action de l'amidure de sodium et ne donne pas de produits analogues au diphénylène-sulfure.

II. — Essai de cyclisation de l'orthotolyphénylsulfinone

On prévoit, *à priori*, deux modes de cyclisation possibles de cette sulfinone. Une élimination de deux hydrogènes nucléaires avec l'oxygène de la sulfinone conduirait au 1-méthyldiphénylènesulfure :



tandis qu'une élimination d'un hydrogène du groupe méthyle et d'un hydrogène nucléaire donnerait le sulfure de diphénylèneméthane :



Ce corps fut obtenu par GRAEBE et SCHULTESS (82) par pyrogénéation de l'orthotolylphénylsulfure.

Mode opératoire. — 40 gr. d'orthotolylphénylsulfone sont dissous dans 100 gr. de benzène pur et anhydre. Dans cette solution, agitée mécaniquement et portée à l'ébullition, nous introduisons 50 gr. d'amidure de sodium, en trois portions, à des intervalles d'une demi-heure. On maintient l'ébullition du mélange pendant sept heures. Le contenu du ballon est ensuite essoré et lavé à plusieurs reprises par le benzène bouillant. Le filtrat benzénique ainsi obtenu est lavé à l'eau.

L'eau de lavage, neutralisée par de l'acide chlorhydrique de façon que la solution reste légèrement alcaline, est concentrée sous vide. Il se dépose alors des produits résineux. Nous avons essayé d'extraire cette gomme par des solvants, mais nous n'avons pas réussi à obtenir de corps propres. Aussi une oxydation par le perhydrol n'a pas donné de résultats satisfaisants.

(82) GRAEBE et SCHULTESS: *Lieb. Ann.* (1891), 263, 4.

Le filtrat benzénique, après le lavage à l'eau, fut séché sur du chlorure de calcium anhydre. Nous évaporons le benzène. Il reste un produit très visqueux, fortement coloré en brun. Nous soumettons ce produit à une distillation sous vide de 11 mm./Hg. Nous obtenons ainsi l'orthotolyphénylsulfure et l'orthotolyphénylsulfinone avec des rendements de 20 % et de 15 %. Les deux portions oxydées séparément, par le perhydrol en solution acétique, donnent une même sulfone fondant à 80° et qui, mélangée à l'orthotolyphénylsulfone, fond au même point. Nous sommes donc amené à conclure que l'essai de cyclisation de l'orthotolyphénylsulfinone est encore négatif. Sous l'action de l'amidure de sodium, la sulfinone subit en majeure partie une résinification. Le sulfure, produit d'une réduction de la sulfinone, provient de l'action d'hydrure de sodium qui se trouve dans l'amidure de sodium commercial (voir I. KELNER, thèse de l'Université, Nancy, 1934).

III. — Essai de cyclisation de la métatolyphénylsulfinone

50 gr. de métatolyphénylsulfinone sont dissous dans 120 gr. de benzène anhydre et la solution portée à l'ébullition. Nous introduisons 50 gr. d'amidure de sodium, en trois portions, comme dans les essais précédents. On chauffe le tout pendant huit heures à l'ébullition. Ensuite on essore à chaud et on lave le produit solide au benzène anhydre et chaud. Nous obtenons ainsi deux parties : une partie solide et un filtrat benzénique, qui sont traités séparément.

A) TRAITEMENT DE LA SOLUTION BENZÉNIQUE

La solution benzénique est lavée à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et évaporée. Il reste une huile très foncée et très épaisse, que nous soumettons à une distillation sous vide de 12 mm./Hg. Nous obtenons ainsi 26 % de métatolyphénylsulfure et 12 % de sulfinone non attaquée. Nous oxydons les deux portions séparément par le perhydrol, en excès, en solution acétique et nous obtenons une même sulfone fondant à 119° et qui est identique avec celle obtenue précédemment par oxydation de la métatolyphénylsulfinone de départ. Nous observons d'autre part une forte décomposition à la distillation et le résidu non distillable atteint 50 % de la quantité de sulfinone employée dans l'essai.

Nous ne sommes pas arrivé à isoler le produit cherché, le métaméthylidiphénylènesulfure.

Il nous paraissait alors intéressant de savoir si au moins les réactions secondaires, observées par M. COURTOT et ses collaborateurs (*loc. cit.*, 40) dans le cas de la cyclisation de la diphénylsulfinone ont lieu dans notre cas.

B) TRAITEMENT DES PRODUITS SOLIDES

Le produit solide, après plusieurs lavages au benzène anhydre, est projeté par petites portions, avec précaution, sur de la glace. Nous extrayons à l'éther la solution fortement alcaline ainsi obtenue. Dans l'éther, passent les produits neutres et basiques. Cette solution est alors lavée à l'acide chlorhydrique dilué.

Les produits neutres restent dans l'éther et les produits basiques sont dissous à l'état de chlorhydrate dans la solution acide. Nous isolons de cette façon à côté d'un peu de résine, une petite quantité d'huile qui par benzylation conduit à un corps fondant à 123° . Ce point de fusion correspond approximativement au point de fusion du dérivé benzoylé de la métatoluidine. Ce dérivé mélangé à notre produit n'abaisse pas son point de fusion.

La solution éthérée, contenant les produits neutres, nous donne par évaporation une quantité — trop faible pour une caractérisation — d'un disulfure. (En réduisant ce produit par l'acide chlorhydrique et la poudre de zinc on reconnaît nettement une odeur de thiol).

La solution alcaline initiale, après extraction à l'éther est acidifiée. Il précipite alors abondamment une résine brune (12 % du poids de la sulfinone employée). Les traitements ultérieurs de la solution débarrassée de résines nous conduit à un produit huileux, fortement acide, qui semble être un acide sulfinique, mais non identifiable à cause de sa faible quantité.

Il nous semble évident que par action de l'amidure de sodium sur la métatolyphénylsulfinone, non seulement la cyclisation n'a pas lieu, mais que les réactions secondaires, observées par M. COURTOT et ses collaborateurs (*loc. cit.*, 40) dans le cas de la cyclisation de la diphénylsulfinone, ne se font dans notre cas, qu'avec des rendements très faibles.

CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Dans ce chapitre nous avons décrit nos essais de cyclisation des trois monométhyldiphénylsulfinones.

Dans aucun de ces trois cas, nous ne sommes arrivé à isoler de produits cyclisés. Nous observons toujours une forte proportion de résines, à côté d'une partie de sulfinone inattaquée et de sulfure provenant de la réduction de la sulfinone par l'hydrure de sodium. La présence d'hydrure de sodium dans l'amidure commercial est une chose inévitable, comme l'ont montré GUNTZ et BENOÎT (83). La proportion de sulfures dans les trois cas n'est pas constante. Ceci tient à ce que l'amidure employé n'était pas de même provenance dans les différentes opérations.

(83) GUNTZ et BENOÎT: *Bull. Soc. Chim.* (1927), 41, 434.

CHAPITRE V

ÉTUDE OPTIQUE

Nous ne décrivons que brièvement les appareils et les installations qui nous ont servi pour la détermination de la réfraction.

Nous employons un appareil de Pulfrich (« nouveau modèle » fabriqué par la maison « Carl Zeiss-Iena »). Pour la description, voir W. ROTH et F. EISENLOHR « Refraktometrisches Hilfsbuch » (1911), p. 22, ainsi que le prospectus fourni avec l'appareil.

Le chauffage du réfractomètre est effectué par une circulation d'eau à température convenable provenant d'un thermostat d'une capacité de 8 à 9 litres. La circulation d'eau est assurée par une petite pompe, centrifuge débitant en moyenne 100 litres à l'heure. Elle est placée à la sortie de l'eau du réfractomètre, pour éviter les perturbations thermiques.

Pour la température de 15° le thermostat est chauffé par un chauffe-eau de 300 watts, branché avec une résistance sur un thermomètre régulateur à mercure actionnant un relais, lequel coupe ou rétablit le courant dans le chauffe-eau. Le refroidissement est assuré continuellement par un faible courant d'eau

froide circulant dans un serpentín en cuivre et plongé dans le thermostat.

Pour les températures plus hautes que 15° l'atmosphère suffit comme source froide, la source chaude est constituée par deux chauffe-eaux. Un chauffe-eau de 300 watts relié par l'intermédiaire d'un rhéostat sur le réseau maintient seul la température à quelques degrés au-dessous de la température voulue. Un second chauffe-eau de 150 watts relié par un système thermomètre régulateur-relais donne l'appoint de calories et règle la température dans le thermostat (voir LOCUTY (84).

Les sources lumineuses pour la détermination des indices de réfraction sont constituées : 1° pour la raie D par une lampe à vapeur de sodium (fabrication Philips) fonctionnant sur le secteur continu (description et montage, voir prospectus de la maison Philips à Paris); 2° pour les raies C et F d'un tube de Geissler à atmosphère d'hydrogène relié à l'enroulement secondaire d'une bobine d'induction dont l'alimentation à l'enroulement primaire est réalisée par un accumulateur; 3° pour la raie G, d'une lampe à vapeur de mercure fonctionnant sur le courant continu.

La densité est déterminée à l'aide de picnomètres ordinaires. L'affleurement est effectué au moment où les picnomètres sont suspendus dans le thermostat et après un temps de séjour suffisamment long pour que le niveau du liquide dans le picnomètre reste constant. Les réfractions moléculaires sont calculées d'après

(84) LOCUTY: Thèse Nancy, 1934.

les tables qui se trouvent dans le manuel de W. ROTH et F. EISENLOHR (*loc. cit.*). Nous avons vérifié que les incréments pour le carbone et l'hydrogène et la double liaison donnés par ces auteurs sont identiques à ceux des tables de LANDOLT, édition 1931.

Certaines de nos sulfinones étant solides à la température ordinaire, nous fûmes amené à choisir entre les deux procédés suivants: soit déterminer les réfractions moléculaires en solution et en déduire la réfraction moléculaire en appliquant la formule de Biot et Arago (85), soit déterminer les réfractions moléculaires au-dessus du point de fusion de nos sulfinones et en soustraire l'exaltation due à l'élévation de la température. D'après les observations de PETITCOLAS (86), il y a avantage à employer le second procédé car l'exaltation provoquée par l'élévation de la température peut être évaluée en dressant la courbe de la réfraction moléculaire en fonction de la température pour un corps de la série à l'état liquide. Nous avons employé cette méthode et nous avons déterminé la réfraction moléculaire à différentes températures pour l'orthotolylphénylsulfinone fondant à 42° et restant facilement en surfusion.

d_4^{20}	n_D^{20}	M_D^{20}	n_D^{25}	M_D^{25}	n_D^{30}	M_D^{30}	n_D^{35}	M_D^{35}
1,1879	1,61845	63,74	1,62513	64,30	1,64263	65,72	1,65741	66,92
1,1663	1,60685	63,93	1,61331	64,49	1,63056	65,94	1,64516	67,14
1,1546	1,60134	64,11	1,60794	64,68	1,62492	66,13	1,63946	67,35
1,1331	1,59008	64,34	1,59649	64,90	1,61336	66,38	1,62776	67,63

(85) En ce qui concerne la réfraction de corps dissous, voir CHENEVREAU: *Ann. Ch. Phys.* (1907), 12, 145.

(86) P. PETITCOLAS: Thèse d'Université, Nancy, 1926.

Entre 15° et 90° il y a pour les différentes raies,
les exaltations suivantes :

$$\Sigma_C = 0,6; \Sigma_D = 0,6; \Sigma_F = 0,66; \Sigma_G = 0,71$$

Nom	M	d_4^{15}	n_c^{15}	RM_c	S
Diphénylsulfure	186	1,1167	1,62740	59,07	9,0
p. tolylphénylsulfure	200	1,1032	1,61791	63,51	8,9
o. tolylphénylsulfure	200	1,1023	1,61962	63,72	9,0
o-p' ditolylsulfure	214	1,0800	1,60974	68,67	9,0
m-p' ditolylsulfure	214	1,0805	1,61107	68,76	9,0
m-o' ditolylsulfure	214	1,0791	1,61055	68,81	9,0
o-o' ditolylsulfure	214	1,0674	1,60385	68,95	9,0
m-m' ditolylsulfure	214	1,0685	1,60575	69,04	9,0

M étant la masse moléculaire; d_4^{15} la densité du liquide
par rapport à l'eau à 4°; n_c^{15} l'indice de réfraction à 15° pour
la raie C; RM_c , réfraction moléculaire calculée pour la raie C

Nous retranchons ces valeurs des réfractions moléculaires observées à 90°.

Nous avons pris en outre les réfractions moléculaires et calculé les dispersions d'un certain nombre de sulfures aryliques.

n_D^{15}	RM_D	S''_D	n_F^{15}	RM_F	S''_F	n_G^{15}	RM_G	S''_G
1,511	59,64	9,23	1,65548	61,16	9,82	1,67328	62,46	10,29
1,513	64,10	9,07	1,64386	65,63	9,62	1,66030	66,95	10,07
1,5740	64,34	9,31	1,64670	65,91	9,90	1,66362	67,27	10,39
1,680	69,31	9,66	1,63561	70,99	10,31	1,65169	72,43	10,84
1,6840	69,43	9,78	1,63704	71,09	10,41	1,65312	72,51	10,92
1,761	69,45	9,80	1,63642	71,13	10,45	1,65256	72,56	10,97
1,112	69,61	9,96	1,62911	71,25	10,57	1,64504	72,69	11,10
1,283	69,69	10,04	1,63153	71,39	10,71	1,64772	72,85	11,26

d'après la formule $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d}$; S''_e incrément pour le soufre divalent calculé d'après notre expérience.

TABLEAU I

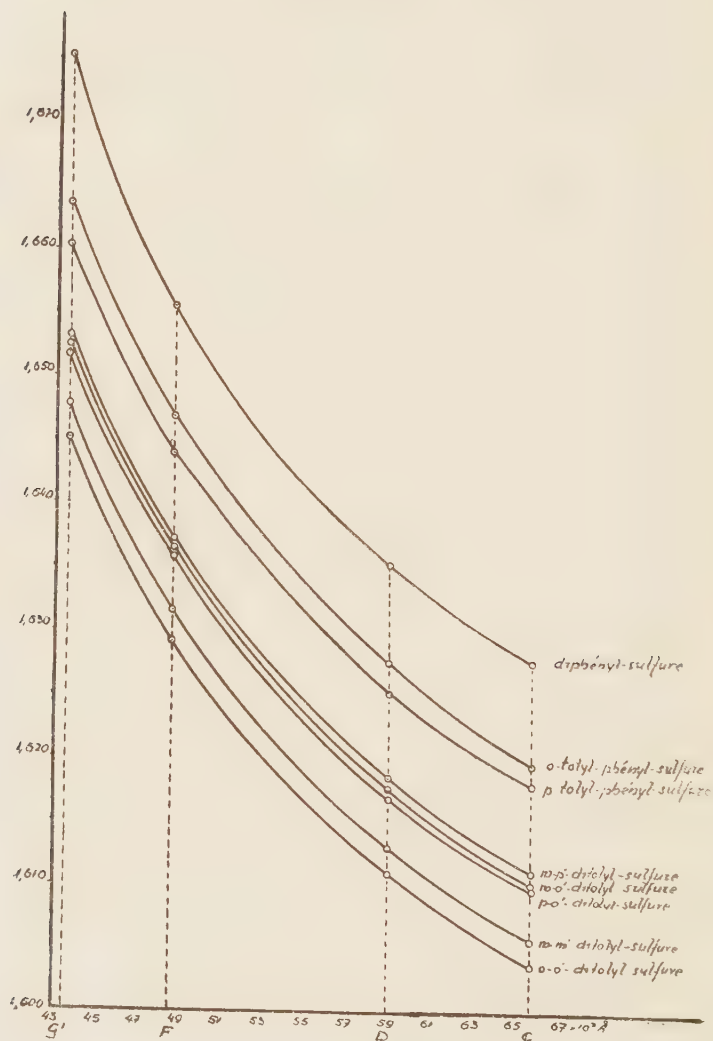
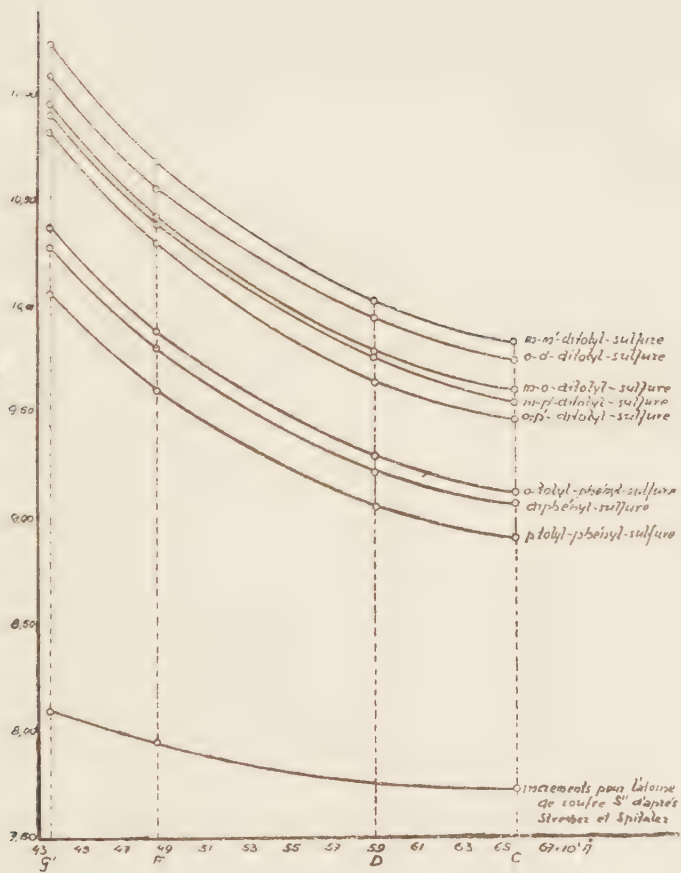


TABLEAU II



D'après STRECKER et SPITALER (87) l'incrément du soufre divalent serait pour la raie C 7,73, pour la raie F 7,95, pour la raie C 8,10. Ces incréments étant calculés d'après les expériences faites avec les sulfures de la série aliphatique.

Nous observons alors des exaltations très grandes en passant des sulfures de la série aliphatique aux sulfures aryliques

Nom	S'' _C	Σ _C	S'' _F	Σ _F	S'' _G	Σ _G
Diphénylsulfure	9,08	1,35	9,82	1,87	10,29	2,19
p. tolylphénylsulfure .	8,92	1,19	9,62	1,67	10,07	1,97
o. tolylphénylsulfure .	9,13	1,40	9,90	1,95	10,39	2,29
op' ditolylsulfure	9,48	1,75	10,31	2,36	10,84	2,74
mp' ditolylsulfure . . .	9,57	1,84	10,41	2,46	10,92	2,82
mo' ditolylsulfure . . .	9,62	1,89	10,45	2,50	10,97	2,87
oo' ditolylsulfure	9,76	2,03	10,57	2,62	11,10	3,00
mm' ditolylsulfure . . .	9,85	2,12	10,71	2,76	11,26	3,16

Σ_c est l'exaltation de l'incrément du soufre, par rapport à la valeur de Strecker et Spitaler.

Notons que STRECKER et SPITALER observent une variation de l'incrément pour le soufre divalent suivant la masse des radicaux soudés à ce soufre, mais l'augmentation pour deux groupes CH² symétrique-

(87) W. STRECKER et R. SPITALER: *Ber.* (1926), 59, 1775.

ment disposés n'est que 0,01 à 0,03 (pratiquement nulle étant donné les erreurs d'expériences) alors que dans les cas examinés par nous l'augmentation pour deux groupes CH^2 est variable suivant la position des radicaux méthyles dans les noyaux benzéniques, et s'étage de 0,4 à 0,77. Il faut signaler que pour un groupe méthyle l'exaltation, par rapport au diphenyl-sulfure pris comme prototype, n'est que de 0,05 lorsque le substituant est en ortho, et il y a dépression de 0,16 dans le cas où le substituant méthyle se trouve en para. Il y a donc interaction des groupes méthyles pour provoquer les phénomènes d'exaltation.

La symétrie de substitution exalte nettement la réfraction moléculaire. La réfraction moléculaire croît en passant d'un dérivé para à un dérivé ortho et à un dérivé méta.

Cette exaltation fut déjà observée par CLARKE et SMILES (88) pour le diphenylsulfure et pour le dihydroxydiphenylsulfure. Par contre, le dibenzylsulfure a une réfraction normale.

D'après F. EISENLOHR (89) si un élément, dont toutes les valences ne se trouvent pas saturées, est placé en position conjuguée avec des doubles liaisons, il provoque une exaltation de la réfraction moléculaire.

Nous sommes en parfait accord avec cet énoncé.

Dans les sulfures aryliques le soufre divalent, donc désaturé, se trouve en conjugaison avec les valences de deux noyaux et provoque une exaltation.*

(88) CLARKE et SMILES: *Chem. Soc.* (1909), 95, 992.

(89) F. EISENLOHR: *Ber.* (1911), 44 (3), 3188.

Remarquons que d'après NASINI (90) l'incrément pour le soufre dans les mercaptans aliphatiques est : pour la raie C 7,63 et pour la raie D 7,69. Or, EISENLOHR (*loc. cit.*, 83) trouve pour le thiophénol une exaltation de 0,35 pour la raie C et de 0,37 pour la

Nom	M	d_4^{25}	n_D^{25}	RM
Diphénylsulfinone-(90°)	202	1,1455	1,59372	59,21
o-tolylphénylsulfinone-(15°)	216	1,1879	1,61845	63,74
p-tolylphénylsulfinone-(90°)	216	1,1194	1,58439	62,01
m-tolylphénylsulfinone-(15°)	216	1,1748	1,61615	64,20
p-o' ditolylsulfinone-(90°)	230	1,1091	1,58350	68,75
m-p' ditolylsulfinone-(90°)	230	1,1048	1,58365	68,04
m-o' ditolylsulfinone-(15°)	230	1,1582	1,61319	70,14
m-m' ditolylsulfinone-(15°)	230	1,1454	1,60883	69,51

M, masse moléculaire; d_4^{25} , densité prise à la température d'expérience, indiquée à côté du nom de la sulfinone; n_D^{25} , indice de réfraction à la même température pour la raie C ;

(90) NASINI: *Ber.* (1892), 25, 2878.

raie D. Il explique ceci par la position conjuguée des valences secondaires du soufre avec les valences du noyau.

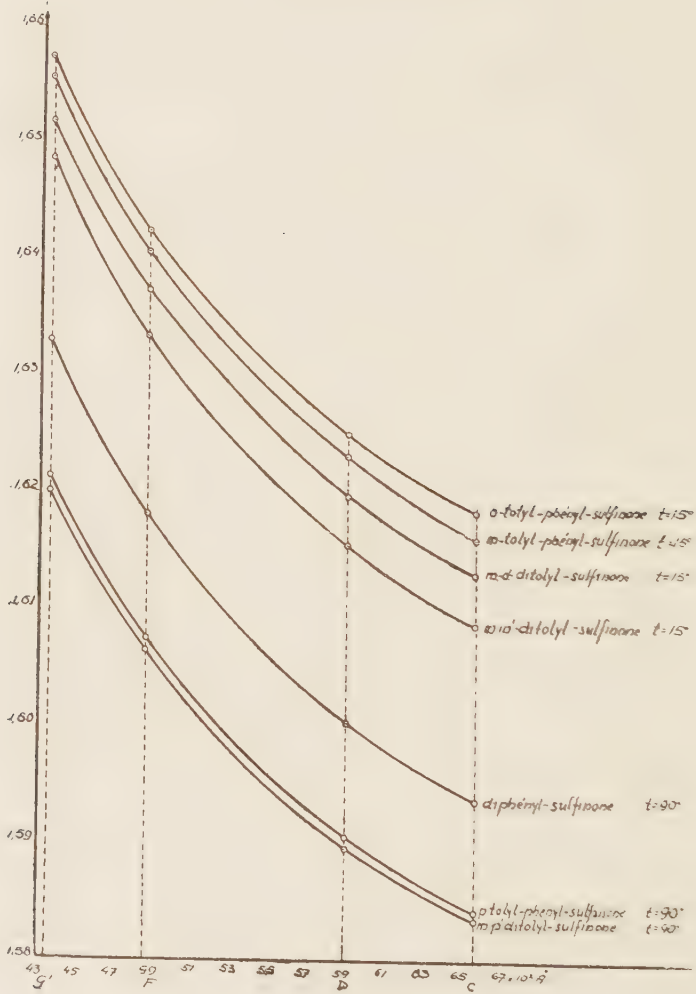
Les mêmes phénomènes sont à observer aussi dans les sulfinones aryliques :

	RM_D	$''SO_D$	n_F	RM_I	$''SO_I$	n_C	$RM_{..}$	$''SO_{..}$
0	59,75	9,34	1,61820	61,13	9,79	1,63315	62,28	10,11
3	64,30	9,27	1,64263	65,72	9,71	1,65741	66,92	10,04
8	64,58	9,55	1,60754	66,02	10,01	1,62141	67,20	10,32
0	64,85	9,82	1,64084	66,31	10,30	1,65560	67,52	10,64
3	69,33	9,68	1,60586	70,84	10,16	1,61945	72,08	10,49
9	69,62	9,97	1,60657	71,19	10,51	1,62012	72,44	10,85
2	69,75	10,10	1,63744	71,32	10,64	1,65190	72,60	11,01
4	70,13	10,48	1,63340	71,75	11,07	1,64870	73,13	11,54

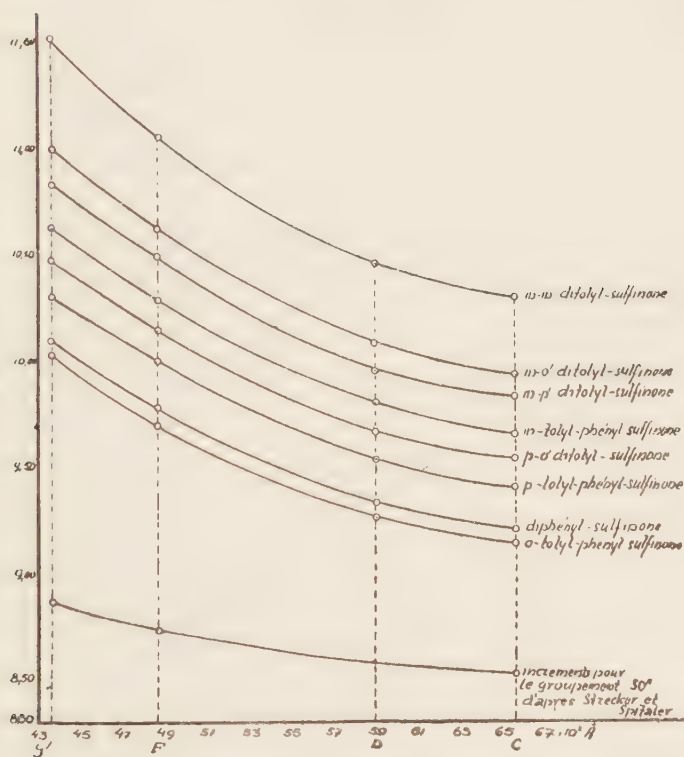
RM_c , réfraction moléculaire du corps pour la raie C ramenée à 15°, compte tenu de l'exaltation due à la température ;

$''SO_c$, incrément pour le groupement $\diagup SO$ à 15° pour la raie C.

TABLEAU III



TABEAU IV



D'après STRECKER et SPITALER l'incrément pour le groupement SO, dans les sulfinones aliphatiques, est : pour la raie C 8,53, pour la raie F 8,74 et pour la raie G 8,87.

Nous voyons d'après nos résultats que l'exaltation de la réfraction moléculaire diminue en passant des sulfures aryliques aux sulfinones correspondantes :

Nom	"SO _C	Σ _C	"SO _F	Σ _F	"SO _G	Σ _G
Diphénylsulfinone	9,22	0,69	9,79	1,05	10,11	1,24
o-tolyphénylsulfinone .	9,15	0,62	9,71	0,97	10,04	1,17
p-tolyphénylsulfinone .	9,42	0,89	10,01	1,27	10,32	1,45
m-tolyphénylsulfinone .	9,67	1,14	10,30	1,56	10,64	1,77
p-o'-ditolylsulfinone . .	9,56	1,03	10,16	1,42	10,49	1,62
m-p'-ditolylsulfinone . .	9,85	1,32	10,51	1,77	10,85	1,98
m-o'-ditolylsulfinone . .	9,95	1,42	10,64	1,90	11,01	2,14
m-m'-ditolylsulfinone . .	10,32	1,79	11,07	2,33	11,54	2,67

Σ_c est l'exaltation de l'incrément du groupe SO par rapport à la valeur donnée par Strecker et Spitaler.

Remarquons que les perturbations de la réfraction moléculaire dues à la position des méthyles sont plus grandes dans la série des sulfinones que dans celle des sulfures. L'introduction de deux groupements CH² provoque, dans les sulfinones, une augmentation variable de l'exaltation, suivant la position des substituants, de 0,34 à 1,10. Nous observons qu'un groupe méthyle donne une exaltation de 0,2 si'il est en para, de 0,45 si'il est en méta et une dépression de 0,07 si

le méthyle est en ortho. PETITCOLAS (*loc. cit.*, 86) a déjà observé que le méthyle en position ortho dans les bases indaniques, benzyliques et fluoréniques présente soit une dépression, soit une exaltation de la réfraction moléculaire suivant qu'il sert de substituant à l'une ou à l'autre série de bases.

En passant des dérivés monométhylés aux dérivés diméthylés, le groupement méthyle en position ortho provoque par contre une exaltation variant de 0,14 dans le cas où le premier méthyle est en position para et de 0,28 si le premier méthyle est en position méta. D'autre part, nous voyons que l'exaltation des dérivés monométhylés en position méta est plus grande que l'exaltation du dérivé diméthylé, mais en positions para et ortho'.

Nous pouvons conclure de notre étude réfractométrique que la réfraction moléculaire est une somme algébrique de plusieurs facteurs dépendant de la structure de la molécule et que l'application de la loi d'additivité n'est vraie qu'en prenant en considération ces divers facteurs qui sont encore peu connus à notre époque.

Pour compléter notre étude optique des sulfinones tolylphénylées et ditolylées, nous avons pris quelques spectres d'absorption. Ces déterminations furent effectuées avec un spectrographe de quartz Jobin et Yvon (91) en employant comme source lumineuse une lampe à hydrogène à électrodes intérieures (92).

(91) Pour la description de l'appareil, voir *Revue d'Optique* (1929), p. 311.

(92) CHALONGE et LAMBREY: *Revue d'Optique* (1929), p. 332.

Nous avons pris les spectres en solution dans l'alcool avec une dilution $M/2.000$ et nous avons varié l'épaisseur des cuves.

Nous avons réexaminé les spectres de la diphenylsulfinone et de la paratolylphénylsulfinone pris par M. CHAIX, auxquels nous avons ajouté l'orthotolylphénylsulfinone et l'orthopara'ditolylsulfinone.

L'allure spectrale de ces quatre sulfinones est infiniment plus simple que celle du diphenylsulfure et se trouve plus loin dans l'ultra-violet.

L'introduction de l'oxygène dans la molécule du diphenylsulfure provoque donc un effet hypsochrome notable, ce qui vérifie la loi d'action bathochrome du soufre, d'autant plus considérable que sa désaturation est plus grande.

Nous avons vu d'autre part, dans l'étude réfractométrique, que l'exaltation de la réfraction moléculaire diminue par l'introduction de l'oxygène dans la molécule des sulfures aryliques.

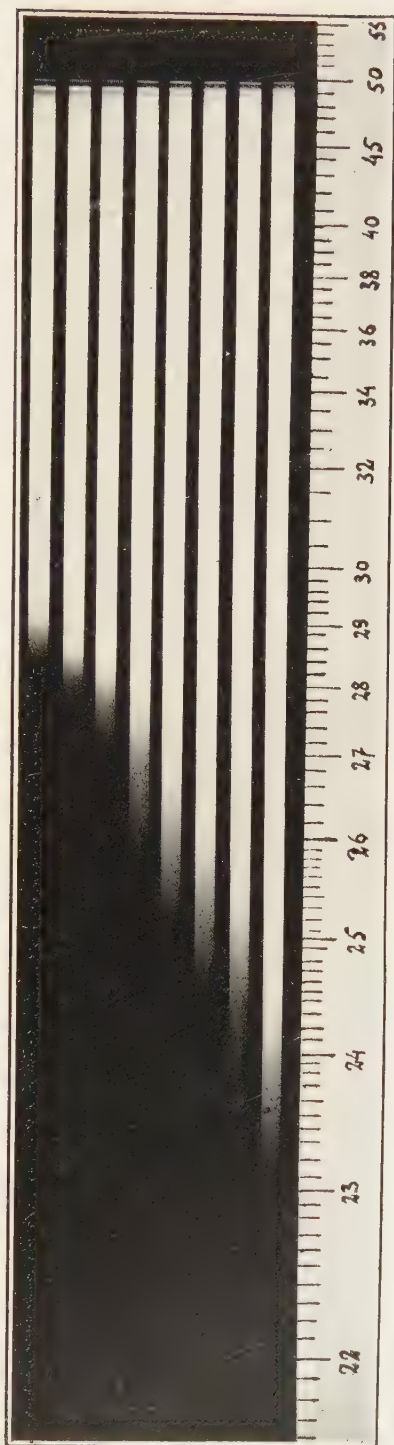
Les sulfinones sont donc des molécules optiquement plus saturées que les sulfures correspondants.

Les sulfinones sont plus colorées que les sulfones. Nous n'avons pu suivre la réfraction moléculaire de ces corps, car elles fondent généralement à des températures trop élevées pour être examinées dans notre installation.

En comparant les chromophores $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \end{array}$ et $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{SO} \\ \diagup \end{array}$, nous voyons que ce dernier est nettement moins bathochro-



1. — Diphénylsulfone M/2000. — Epaisseurs variant de 0 mm. 5 à 32 mm.



2. — Paratolylphénylsulfone M/2000. — Epaisseurs variant de 0 mm. 5 à 32 mm.



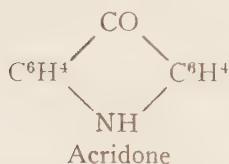
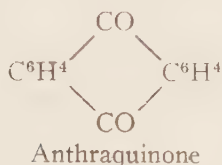
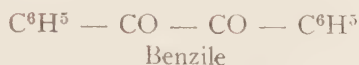
3. — Orthotolylphénylsulfonone M/2000. — Epaisseurs variant de 0 mm. 5 à 32 mm.



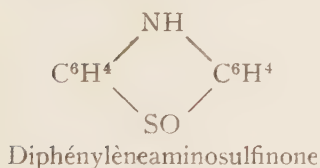
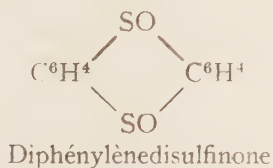
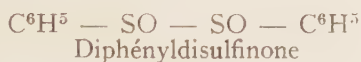
4. Orthoparaditolylsulfonone M/2000 — Epaisseurs variant de 0 mm. 5 à 32 mm.

me. Donnons quelques exemples très frappants cités par CLAASZ (93):

Voici trois cétones qui sont jaunes:



tandis que les sulfinones ayant la même structure sont incolores:



(93) CLAASZ: *Ber.* (1912), 45, 1016.

M. CHAIX (*loc. cit*) a aussi observé que la courbe d'absorption de la benzophénone se trouve plus près du visible que celle de la diphénylsulfinone. L'introduction d'un, ou de deux méthyles en position ortho et para dans la molécule de la diphénylsulfinone apporte de faibles modifications de la courbe d'absorption, en la déplaçant dans le sens bathochrome. L'effet bathochrome est surtout perceptible dans les faibles épaisseurs de la solution examinée.

CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons étudié trois réactions qui mènent à la préparation des sulfinones. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Nom	Méthode employée	R ^t sulfinone	R ^t sulfure	R ^t thionium
o. tolylphénylsulfinone.	sulfonation unilatérale	58 %	2 %	22 %
o-p' ditolylsulfinone ...	—	60 %	5 %	11 %
m. tolylphénylsulfinone.	—	68 %	0 %	18 %
m-o' ditolylsulfinone ..	oxydation du sulfure	tend vers 100 %	tend vers 0 %	—
m-p' ditolylsulfinone ..	—	tend vers 100 %	tend vers 0 %	—
o-o' ditolylsulfinone ..	magnésien + SOCl ²	26 %	25 %	0 %
m-m' ditolylsulfinone ..	—	17 %	39 %	0 %
Diphénylsulfinone	—	71 %	22 %	0 %
p. tolylphénylsulfinone.	magnésien + sulfichlorure	34 %	24 %	0 %

La réaction de sulfination est la plus commode et la plus avantageuse pour la préparation de grosses quantités de sulfinones. Par contre, cette méthode présente le défaut de n'être pas générale.

L'oxydation des sulfures donne des rendements presque quantitatifs, mais la préparation des matières premières est souvent longue et pénible et ne peut se faire qu'avec des quantités limitées, même au laboratoire. Par contre, cette méthode est la plus générale, et permet de préparer des sulfinones dont l'accès est impossible par d'autres voies. Quoique par l'action de sulfichlorure arylique sur les magnésiens, nous ayons rendu la méthode magnésienne plus générale qu'elle ne l'était jusqu'alors, elle ne présente pas de gros avantages, car la réduction qui se manifeste dans cette réaction abaisse considérablement les rendements. Il est évident qu'on peut obvier à cet inconvénient en réoxydant le sulfure formé dans la réaction magnésienne et ainsi obtenir des rendements comparables à ceux de la réaction de sulfination.

Ensuite, nous avons cherché à cycliser trois monométhyldiphénylsulfinones sans pouvoir isoler de produits cyclisés et nous pouvons dire que sous l'action de l'amidure de sodium les sulfinones citées plus haut ne donnent pas de corps définis en sorte que la réaction de Schönberg de déshydratation par l'amidure de sodium ne s'applique, jusqu'ici, qu'au premier terme de la série, c'est-à-dire à la diphénylsulfinone.

L'étude optique des sulfinones et des sulfures démontre qu'une action exaltatrice considérable entre en jeu pour les corps étudiés. Elle s'explique par des

valences secondaires du soufre, qui se trouvent en positions conjuguées avec les valences des noyaux benzéniques et les valences secondaires libres sont plus actives que les valences reliées à l'oxygène.

D'autre part les substituants méthyles font varier cette exaltation d'une façon notable et la loi d'additivité ne s'applique pas rigoureusement, car nous ne connaissons pas tous les facteurs structuraux de la molécule qui agissent sur la réfraction moléculaire.

Au cours de ce travail, nous avons fait connaître les corps suivants, qui n'étaient pas décrits dans la littérature chimique :

Orthotolylphénylsulfinone	$F = 42^{\circ}$
Orthotolylldiphénylthionium, $HgCl^2$	$F = 58^{\circ}$
Orthopara' ditolylsulfinone	$F = 90^{\circ}$
Orthopara' ditolylsulfone	$F = 60^{\circ}$
Orthopara' para'' tritolylthionium	$F = 128^{\circ}$
Métatolylphénylsulfinone	$F = 37^{\circ}$
Métatolylphénylsulfone	$F = 109^{\circ}$
Métatolylldiphénylthionium, $HgCl^2$	$F = 104^{\circ}$
Métapara' ditolylsulfinone	$F = 72^{\circ}$
Métaortho' ditolylsulfinone	$E_9 = 213^{\circ}$
Métaortho' ditolylsulfone	$F = 82^{\circ}$
Orthoortho' ditolylsulfinone	$F = 121^{\circ}$
Métaméta' ditolylsulfinone	$E_{15} = 210^{\circ}-220^{\circ}$

ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

- Am. Chem. J.* — *American Chemical Journal*.
Amer. Chem. Soc. — *The Journal of the American Chemical Society*.
Ann. Ch. Phys. — *Annales de Chimie et de Physique*.
Ber. — *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*.
Bull. Soc. Chim. — *Bulletin de la Société Chimique de France*.
Chem. Soc. — *Journal of the Chemical Society. Transactions*.
C. R. — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*.
D. R. P. — *Brevet allemand*.
Gaz. Chim. Ital. — *Gazetta Chimica Italiana*.
J. Indian Chem. Soc. — *Journal of the Indian Chemical Society*.
J. f. prakt. Chem. — *Journal für Praktische Chemie*.
Lieb. Ann. — *Liebig's Annalen der Chemie*.
Monatsh. für Chem. — *Monatshefte für Chemie*.
Rec. Trav. Pays-Bas. — *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*.
Trans. Faraday Soc. — *Transactions Faraday Society*.
Zeitschr. für Chemie. — *Zeitschrift für Chemie*.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE PREMIER. — <i>Préparation des sulfinones non</i>	
<i>symétriques par la réaction de Friedel et Crafts ..</i>	31
Préparation de l'orthotolylphénylsulfinone	32
Préparation de l'orthopara'ditolylsulfinone	39
Préparation de la métatolylphénylsulfinone	42
Conclusions du chapitre premier	49
CHAPITRE II. — <i>Préparation des sulfinones par oxyda-</i>	
<i>tion ménagée des sulfures</i>	51
Oxydation des sulfures en sulfinones	58
Conclusions du chapitre II	63
CHAPITRE III. — <i>Préparation des sulfinones par la</i>	
<i>réaction de Grignard</i>	65
Préparation de l'ortho-ortho'ditolylsulfinone ...	66
Préparation de la métaméta'ditolylsulfinone	68
Synthèse de sulfinone non symétrique par la mé-	
<i>thode magnésienne</i>	74
Conclusions du chapitre III	82
CHAPITRE IV. — <i>Essais de cyclisation de monométhyl-</i>	
<i>diphénylsulfinones</i>	83
Essai de cyclisation de la paratolylphénylsulfi-	
<i>none</i>	85

	Pages
Essai de cyclisation de l'orthotolylphénylsulfone	87
Essai de cyclisation de la métatolylphénylsulfone	89
Conclusions du chapitre IV	92
CHAPITRE V. — <i>Etude optique</i>	93
CONCLUSIONS	111
ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES	114

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

L'EAU LOURDE

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 15 Mars 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 16 Mars 1935.

Le Recteur de l'Académie,
L. BRUNTZ,
Président du Conseil de l'Université.



